CLASA DE ŞTIINŢĂ

EDIȚIA ȘI ARTICOLUL
PROFESOR K.P. MISCHENKO,
NOTE A.A.RAVDEL

EDITURA ACADEMIEI DE ŞTIINŢE A URSS
<959

SERIA „CLASICE ȘTIINȚEI”
fondat de academicianul S. I. Vavilov

DESPRE CONEXIUNE ALCOOL CU APA

Compușii chimici nedeterminați au fost studiați foarte puțin în comparație cu importanța pe care o au în seria corpurilor complexe. Asemănarea celor dintâi cu anumiți compuși chimici este indubitabilă din modificarea proprietăților care are loc la formarea ambilor, chiar și în stare de vapori. Sunt deja cunoscute multe legi exacte cu privire la așa-numiții compuși definiți și există motive de a crede că legea de bază a acțiunilor, care se manifestă nu numai în momentul formării de noi compuși definiți, ci are o semnificație proprie pentru starea de echilibru chimic, că această lege ia parte și la formarea unor astfel de compuși caracteristici nedeterminați ca soluțiile. Unul dintre principalele motive pentru aceasta este opinia de mult timp că, în formarea soluțiilor, cea mai mare modificare a proprietăților are loc atunci când există un raport comun între cantitățile de substanțe care constituie soluția. Cercetările s-au concentrat predominant pe modificarea volumelor care are loc în timpul formării soluțiilor. Uhr, Rudberg și Kopp au contribuit în special la stabilirea acestei opinii în știință. Dacă s-ar dovedi această opinie despre coincidența celei mai mari compresii cu raportul de lipit, atunci această coincidență ar putea servi ca bază pentru studierea legilor de formare a compușilor chimici nedeterminați. Între timp, validitatea acestei opinii nu poate fi considerată strict dovedită, deoarece nici un singur studiu de acest fel nu poate rezista criticilor fie din cauza incompletitătii datelor, fie a lipsei de indicare a metodelor de observare, fie a gradului mic de acuratețe al observațiilor. . Există chiar și așa

studii, precum Vinul asupra unei soluții de apă și acid sulfuric, care resping direct validitatea opiniei că cea mai mare compresie coincide cu raportul rației. Primul scop al lucrării propuse este o culegere de

fapte care ar putea servi pentru a da un răspuns pozitiv sau negativ la întrebarea luată în considerare. În acest scop, s-a ales pentru prima dată o soluție de apă și alcool.
Primul capitol trece în revistă și evaluează rezultatele cercetărilor anterioare pe acest subiect.
Al doilea capitol descrie metodele utilizate pentru determinarea ritmului. greutăți ale diferitelor soluții, deoarece determinarea cantității de compresie se realizează prin determinarea bătăilor. cântare.
Al treilea capitol conține o descriere a metodelor de obținere și a rezultatelor cercetării asupra bătăilor. greutatea alcoolului anhidru.
Al patrulea capitol prezintă rezultatele unui studiu asupra soluțiilor de apă și alcool de aproximativ aceeași compoziție, care corespunde celei mai mari compresii.
Acest lucru, de fapt, încheie furnizarea de informații care au fost necesare pentru a rezolva problema celei mai mari compresii care apare atunci când alcoolul și apa se dizolvă unul în celălalt. Obținerea rezultatelor din ultimele două capitole m-a costat multă muncă; dar am decis să-mi continui investigațiile și pentru soluții care conțin puțină apă, deoarece informațiile despre toate astfel de soluții mi s-au părut puțin de încredere, dar lucrul cu ele nu a prezentat noi dificultăți. Capitolul al cincilea cuprinde rezultatele investigațiilor întreprinse în acest scop.
Am efectuat cercetări pe soluții aproape de cea mai mare compresie la temperaturi de la -15 la -50°; dar când a început să facă ordine și să compare rezultatele, a observat că. pentru temperaturi sub 0° și peste 30°, rezultatele au o eroare semnificativă, care nu este caracteristică observațiilor pentru temperaturi de la 0 la 30°. Această eroare semnificativă apare, desigur, din inconstanța băilor la temperaturi scăzute și la ridicate
Biblioteca 'Tunivers1
[INTRODUCERE]   ȘI
kih - din nesemnificația mărimii compresiei. Erorile pe care le-am observat m-au obligat să las deoparte rezultatele de la -15 la 0° și de la 30 la 50°, deși aceste rezultate nu contrazic concluzia trasă pentru temperaturi de la -15 la 0°. Procedând astfel, m-am ghidat de considerația că numai acele rezultate pot vorbi în favoarea sau împotriva coincidenței căutate, a căror eroare a fost redusă la o valoare atât de mică, încât a fost posibilă numai cu mijloacele de observație pe care le aveam la dispoziție. . Dacă circumstanțele o permit, voi încerca să obțin o reducere a erorii pentru temperaturi scăzute și ridicate, dacă nu pentru soluții de apă și alcool, atunci pentru altele, pentru studiul cărora s-au pregătit deja multe.
În studiul propus acum, încerc să evit orice considerații teoretice despre natura soluțiilor, din cauza lipsei unor date eventual exacte, a căror marjă de eroare ar fi cunoscută. Cu toate acestea, consider că nu este de prisos să notez că luarea în considerare a totalității faptelor cunoscute în prezent referitoare la compuși chimici nedeterminați mă conduce la convingerea că anumiți compuși chimici sunt doar un caz special de compuși chimici nedeterminați, că un studiu mai complet al compușilor chimici nedeterminați. acestea din urmă se vor reflecta în opinii teoretice asupra întregului set de informații chimice.
Colectarea materialelor necesare pentru a rezolva problema compușilor nedeterminați este sarcina lucrării mele, din care ofer primul exemplu în acest eseu.

Lăsând deocamdată partea teoretică, mi-am îndreptat acum atenția principală către îmbunătățirea metodelor de cercetare și evaluarea datelor experimentale. Acesta constituie unul dintre scopurile pe care le-am avut în vedere la compilarea relatării lucrării mele. Dacă observațiile mele făcute în acest sens inspiră pe cineva idei despre metode mai precise decât cele folosite de mine, atunci munca mea de a prezenta toate detaliile experimentelor efectuate va fi deja pe deplin răsplătită. O astfel de prezentare era necesară și pentru că

trucurile mele în multe. relațiile diferă de cele ale predecesorilor mei. A devenit imposibil să dau toate datele numerice ale observațiilor mele, așa cum am presupus la început, după ce numărul de observații a atins o cifră la care, sincer să fiu, nu mă așteptam când am început munca. Această expunere ar necesita multe coli tipărite de prisos, fără a oferi nimic nou.

Capitolul întâi

PRIVIND COMPRESIA CU APAR LA FORMAREA SOLUȚIILOR ȘI PRIVIND EVALUAREA DATELOR PENTRU ESTE

Determinările directe (prin compararea volumelor înainte și după amestecare) ale mărimii compresiei care apare la amestecarea lichidelor care se dizolvă reciproc nu reprezintă acuratețe, atât pentru că măsurarea volumelor este asociată cu erori semnificative, în comparație cu determinarea greutății, cât și mai ales că volumele se modifică semnificativ cu mici schimbări de temperatură. De aceea, de când s-a atras atenția asupra chestiunii contracției, contracția a fost întotdeauna determinată aproape indirect, prin calcul, din relațiile observate între bătăi, greutate și procent de constituenți.

Daca sunam:

D - batai. greutatea unuia dintre lichidele miscibile la temperatura Z0, d este sp. greutatea altui lichid la /°,

5 bătăi greutatea amestecului lor (la aceeasi temperatura) continand P părți în greutate din primul lichid și p părți în greutate din al doilea lichid,1

, atunci valoarea compresiei se determină după cum urmează: volumul primului lichid înainte de amestecare a fost ^ , al doilea - ^ -, adică volumul înainte de P. amestecarea p = ·

1 Presupunând, desigur, că P și p sunt greutăți absolute, și nu greutăți în aer și observând că Dt d și £ sunt sp, greutățile la t°t se refereau la apă la cea mai mare densitate sau la orice temperatură.

Greutatea lichidului care apare după amestecare este egală cu P - | - p, prin urmare, volumul acestuia după amestecare

S

Contracția care a avut loc în timpul amestecării este în mod evident egală cu

— +

D'd

S

Pentru ușurință în comparație, valorile compresiei se referă fie la 100 de volume de lichid produse, fie la 100 de volume de lichid înainte de

amestecare. Numim contractia primului fel C, iar al doilea fel K; din compresia definită mai sus rezultă:
p_____P
d
Unde
r*_l ll PSd + pSD - dD (P + p)
C   (P + p)dD
Exact
la fel
Unde
PdS + pDS - dD (P + p)
pds+pds
De obicei, greutatea < procente (adică P \u003d 100 - p) a uneia dintre componente și, prin urmare, expresiile pentru C și K vor fi următoarele:
se exprimă raportul părţilor constitutive
- 100;
(eu)
dg__lll lOOdó* - pdS + pDS -]XfàdD
Λ - lUU l^dS - pdS + pDS '
= 1°°- ,
10000
10 Î
10000
1004-c'
(Π)
P d
S
Æ = 100

Pentru scopul nostru, adică să găsim relația la care are loc cea mai mare contracție, este exact același dacă să luăm în considerare C sau N, deoarece în ambele cazuri aceeași valoare a variabilei (p) corespunde celei mai mari contracții, așa cum se poate. se vede și din formulele (I) și (II). Într-adevăr, luând p ca variabilă și numărând 5 în funcție de p, obținem:
c \u003d pF (p) (4 -   + ^-F "- 100;
c'=(4— I) |/ (₽)+PF' M+TF F' w ■
Presupunând C" = 0, obținem valoarea p la care va avea loc cea mai mare compresie de primul fel. Pentru cea mai mare compresie de al doilea fel, valoarea derivatei va fi următoarea:
k,_ 10000 C'
L - (100 + C) 2
Presupunând K’ = 0, obținem o expresie pentru determinarea p la care are loc cea mai mare contracție de al doilea fel. Această ecuație va
n   10000 S'p
o— (100+ Q2 ' SAU C = 0'
ca C, referit
În consecință, aceeași valoare a variabilei p satisface cea mai mare valoare a compresiei, la 100 de volume din amestecul care apare, și Æ, referitor la 100 de volume de substanțe luate.valoare și anume: luăm prima, adică prin compresie înțelegem. numărul de volume cu care suma volumelor substanțelor luate depășește 100 de volume care apar după

1 Dacă vorbim despre alte puncte specifice ale valorilor de compresie sau despre valoarea compresiei în sine, atunci este necesar să luăm o anumită valoare de compresie. Deci, de exemplu, nu pentru același p există o inflexiune în curbă care exprimă contracția.

dizolvarea reciprocă a substanțelor. De exemplu, compresie la 50% alcool în greutate la 15°C = 3,76; aceasta înseamnă că pentru a obține 50% alcool în cantitate de 100 de volume, este necesar să se ia cantități egale de alcool anhidru și apă în greutate, și anume astfel încât suma volumelor luate să fie = 103,76 volume.
Deci, compresia poate fi calculată, dacă este dată relația dintre * o modificare a procentului oricărei componente și o modificare a bătăilor. greutatea amestecului si daca, in plus, se cunosc batai. greutatea lichidelor amestecate.
Pentru a trage orice concluzie certă, este necesar să se cunoască cea mai mare eroare inclusă în cantitatea de compresie determinată din ecuația (I). Deci, de exemplu, determinând punctul în care are loc cea mai mare compresie și dorind ca nc^eflOBàTb să coincidă cu raportul de îmbinare în cantitățile de substanțe constitutive, trebuie să găsim, folosind metoda celor mai mici pătrate, o funcție care exprimă cea mai probabilă dependența compresiei de o modificare a compoziției p și apoi trebuie să determine compoziția procentuală la care este probabil să apară cea mai mare compresie. Cunoscând cea mai mare eroare în determinarea mărimii compresiei, vom determina limitele între care există cu siguranță raportul la care are loc cea mai mare compresie.
Pentru a determina cea mai mare eroare care poate consta în compresie, este necesar să se cunoască cele mai mari erori, care pot sta în valorile p, s, d și t), adică cea mai mare eroare în determinarea compoziției procentuale și greutatea specifică.
Să numim a (C), a (p), a (5), a (d) și a (D) cele mai mari erori care pot fi conținute în valorile corespunzătoare; se cere determinarea unui (C) prin intermediul cantităţilor rămase în fiecare caz dat.
Din ecuația (I) este clar că
C + a(C) = (5 + a(S)) (p + a(p))[_ q+<a(q)] +
+ (5+<■(.;)) D;”(D) -II.   (W>

Deoarece erorile a(d) și a(D) sunt mult mai mici decât d și A, atunci, extinzându-se într-un rând și neglijând ordinul al doilea, obținem că
_____1__________1   _ I1__ia (^)ia C^)/ Tv\ d - a (d)D+a(D)_~ d_D
'd^'D2'' V;
și
100   _ 100100α (D)
D^a(D) D D1 '   1 '
Înlocuind (I), (IV) și (V) în (III), obținem:
^(í-i) + ^^-100 + a(O=
= (5ψα(5)) (? + a(p))^_3 + 2W + qgl] +
+ (5 + a (5))   ] - 10°
Deschizând parantezele, neglijând termenii care conțin al doilea ordin de erori și făcând reduceri, obținem:
a (C) = a (o*)   - c) + 7D” J + a ¿2 „H
+ "P) á (P -100) + a (p) 5 G - Y <VI)

Dacă unul dintre constituenți este apă și p exprimă procentul de substanță amestecată cu apă, atunci D poate fi luat egal cu unitatea și eroarea în D, adică de ex. a(D), putem pune 0,1 atunci
a (C) = a (S) [p θ - 1) +100] + a (d) ÿ +
________ + "ω<-1).<VI,)
1 Acest lucru ar fi destul de adevărat dacă compresia ar fi determinată la temperatura cu cea mai mare densitate a apei sau, în general, la temperatura la care sp. greutatea apei este luată ca unitate.

ceea ce face posibilă determinarea pentru fiecare caz dat a celei mai mari erori de compresie, dacă sunt cunoscute erorile în determinarea s.p.m. ponderi și procente.

Pentru a determina cea mai mare eroare în compoziția procentuală, ne putem ghida în parte după următoarea considerație. Procentul unei substanțe în greutate se determină din cel puțin trei cântăriri: 1) un vas gol, 2) un vas cu unul dintre lichide și 3) prin P, Pr și P2
Dacă eroare
vas cu ambele lichide p]. Dacă numim aceste trei ponderi, atunci procentul
ponderare = a (p), atunci
p I a(v\- 100
P ψ « \P) - P2-a(P)_(P-¿(P)) 1W' de unde determinăm
= (VIH)

Trebuie remarcat faptul că a (p) va fi mai mare decât această valoare dacă în loc de a (P) punem sensibilitatea balanței, deoarece evaporarea și atracția umidității se modifică foarte semnificativ.
precizia cântăririi.

Totuși, întregul termen (VII) este atât de nesemnificativ încât, fără a face o mare greșeală, se poate accepta expresia (VIII) ca adevărată. În orice caz, făcând acest lucru, vom restrânge mai degrabă decât să lărgim marja de eroare în compresie. Miciunea celui de-al patrulea termen depinde de nesemnificația factorului la a(p), care este mai mică decât unitatea. În definițiile obișnuite, când P2 - P (adică, cantitatea de amestec care trebuie cântărit) se modifică de la 60 la 150 g și când balanța arată clar miligramele, adică de ex. a (P) = 0,001, valoarea lui a (/?) nu va depăși 0,005; în consecință, ultimul termen din (VII) va fi chiar mai mic decât această valoare.

Eroare mult mai semnificativă, în funcție de acuratețea în determinarea bătăilor. greutate. Pentru a determina eroarea de acest fel, observăm că ud. greutate

adică greutatea împărțită la volum. Greutatea unui lichid se determină prin cel puțin două cântăriri, P = P2 - P3 volumul se determină prin cel puțin două măsurători de volum - o dată cu apă, cealaltă dată cu lichid și cel puțin două-4 cântăriri - un vas gol și cu apa 7 = P3 — Rh. La determinarea greutății specifice, facem în continuare o eroare din cauza incorectei în determinarea temperaturii lichidului. Pe baza acesteia, poate fi determinată eroarea de greutate specifică.

Hai sa sunăm:
a (P) - eroare de cântărire,

a(V) - eroare în citirea volumelor, α(í) - eroare în determinarea temperaturilor,
K - schimbă bătăile. greutăți pe Io C.
S-\-a(S)
P2 + α(P)-(Λ-α(P)) P3 - a (P) - (Pi - a (P)) - 2a (V)

Expandând într-un șir și reducând, obținem [2]:
a(5) = Ât5a(V) + a(7>)J + Æa(/). (IX)
Cu definițiile obișnuite, când volumul unui corp scufundat într-un lichid sau volumul unui vas este de aproximativ 20 ¡ cu. vezi, ud. greutatea este de aproximativ unu, eroarea în cântărire este 0,001, eroarea în raportarea volumului este 0,001, eroarea termometrului este 0,1 și când K este aproximativ 0,0009 (de exemplu, pentru alcool 0,00084), eroarea este . care pot fi incluse în ud. greutate, ar trebui să ia ^ aproximativ 0,0003.
Inserând expresiile (VIII) și (IX) în ecuația (VII), obținem, chiar presupunând că atât d, cât și /5 = 1 (pentru orice altă valoare a lui d și S, se va obține un rezultat mai mare) și că erorile a (5) și a (d) sunt de asemenea egale,
a(C) = (100 + p)a(5) sau
a (C) \u003d 2_oo ± 2_? [a (V) + a (p)] + (100 + P) Ka (I).
Din aceasta este evident că atenția principală în studiul compresiei ar trebui acordată preciziei în determinarea greutăților specifice.
2*

Metoda de mai sus de determinare a celei mai mari erori de compresie dă, atunci când se iau în considerare studiile care nu sunt complet descrise, o valoare mai mică decât eroarea maximă adevărată, deoarece această metodă presupune doar erori inevitabile determinate de proprietatea metodelor de cercetare în sine. În practică apar adesea și alte erori și, prin urmare, neținând cont de ele, avem o expresie care dă o limită mai restrânsă pentru erori decât în realitate.
Dacă, cu aceste informații și definiții preliminare, se procedează la determinarea compoziției procentuale corespunzătoare celei mai mari compresii, vom ajunge la concluzia că stocul de informații disponibil până în prezent este insuficient pentru a decide exact dacă maximul de compresie coincide cu raportul de îmbinare. .
Din motive foarte înțelese, nu mă opresc asupra soluțiilor de solide în lichide, ci merg direct la cazul care este mai accesibil pentru studii complete și precise, și anume, cazul dizolvării reciproce a lichidelor unul în celălalt.
Dintre diferitele amestecuri de lichide, cele mai studiate au fost amestecurile de apă cu acid sulfuric și cu alcool. Să luăm în considerare pe scurt primul dintre ele și mai detaliat studiile legate de alcool.
Studiile lui Jura,1 Parks,2 Delesenne,3 Binb4 și Kremers5 trebuie considerate cele mai bune dintre numeroasele studii despre beats. greutatea soluțiilor apoase de acid sulfuric. Dintre celelalte investigații, cele mai cunoscute sunt experimentele lui Vauquelin, Darcet, Dalton și Richter. Majoritatea acestor studii au fost făcute
1 Ug. Un extras din cercetările sale publicate în Annals of Philosophy and the Journal of Science se găseşte în Dictionary of Ghemistry (1821) şi în Schweigger's Jahrbuch der Ghemie und Physik (35, 440, 1822).

2 parcuri. Chemical Essaye, 2, 504.
3 Delezenne. Cercetările sale sunt plasate în Rec. dee tr. de la Soc. des sci., de l'agricult. et des arte de Lille, 1823, 1824, p. 1. O relatare despre ele este dată în: Bull. sci. Ferrussac, 1827.
4 in ineau. Ann. cap. fiz., 24(3), 340, 1848.
5 Kremers. Pogg. Ann., 114, 41; 120, 493.

cu scopuri practice și teoretice; dar toate nu sunt complete și nu sunt prevăzute cu o descriere detaliată a metodelor de cercetare, astfel încât este imposibil să se tragă o concluzie exactă cu privire la gradul lor de acuratețe. În rezultate, chiar și cei mai buni cercetători nu sunt de acord semnificativ.
Yur în 1821 a tras concluzia din definițiile sale că cea mai mare compresie corespunde unui astfel de raport atunci când același număr de părți de oxigen este conținut în apă și în acid sulfuric anhidru, adică atunci când soluția poate fi exprimată prin formula SH1 2OJ - | - 2H2O. Această formulă corespunde conținutului în 100 de părți dintr-o soluție de 73,136 părți de acid sulfuric. Același rezultat a fost obținut de Kopp1 din studiile lui Delesenne și Ure și Langberg2 din studiile lui Ure și Parkes. Wine concluzionează din experimentele sale că cea mai mare compresie nu corespunde unui raport simplu de îmbinare, drept urmare mulți nu recunosc coincidența celei mai mari compresii cu raportul de îmbinare. Dar să aruncăm o privire mai atentă asupra chestiunii.
Vinul își dă definițiile pentru oud. ponderi cu trei zecimale, din care avem tot dreptul să permitem cea mai mare eroare în observațiile sale - 0,0009, definițiile compoziției procentuale sunt date Vin cu o singură zecimală (de exemplu, 71,3, 71,7 etc.), motiv pentru care putem accepta pe bună dreptate cea mai mare eroare a(p) = 0,09. Oud. greutate de 75°/0th acid sulfuric = 1,688, acidul sulfuric însuși = 1,857 (după Vino) și, prin urmare, conform formulei (VII)3 4, cea mai mare eroare de compresie determinată conform datelor Vino este
a (C) = 0,0009 [134,6 ψ 36,7] ψ 0,09,0,78 = 0,22.
1 Corr. Phis.-ch. Beiti., I, 92, 1841.
2 gr. Langberg, Newt. Mag. f. Naturvidenstaberne, 319. Preluat de la Fortschr. Phys, im Jahre 1849, p. 224.
1
θ În această formulă, factorul -j· - 1 se dovedește a fi negativ, trebuie să fie pozitiv, așa cum se poate vedea din derivarea formulei și, prin urmare, în loc de
4 1
ar trebui setat la 1 - ·

Chiar dacă presupunem că eroarea de compresie = 0,1, atunci chiar și atunci pe întreg spațiul de la 70 la 80°/0 va fi imposibil să decidem unde este cea mai mare compresie, deoarece în acest interval, conform lui Winot, compresia variază. de la 10.38 la 10.20 și această modificare este foarte greșită, din care se vede clar că există o eroare semnificativă în observații:

% acid sulfuric	Compresie la 0° calculată din datele Binb
70	10.21
71.3	10.21
71,7	10,24

72,9	10,20
73,1	10,37
73.3	10.31
74,2	10,28
74,7	10,38
75,5	10,32
78.4	10.31
80	10.27

Deoarece maximul se află în spațiu de la 70 la 80°/o, experimentele lui Vino nu pot servi în niciun fel împotriva presupunerii că cea mai mare compresie coincide cu o compoziție simplă de lipire, deoarece compoziția SH2O4-j-2H2O este în acest interval. Despre studii, Vino ar trebui să rețină doar că definiția compresiei din ele este asociată cu erori mari.

Comparând datele diferiților observatori, observăm diferențe care ajung până la 0,009 pentru acidul sulfuric în sine și până la 0,013 pentru amestecurile acestuia (de la 70 la 83°/0) cu apă, ceea ce face imposibilă rezolvarea mai mult sau mai puțin precisă a problemei. a compoziției amestecului, care corespunde cu cea mai mare compresie. Dacă permitem diferențe atât de mari de bătăi. scale, atunci eroarea de compresie va fi chiar mai mare decât cea a Wine.

Nu există nicio îndoială că unele dintre date sunt mai fiabile decât altele; dar alegerea cu lipsă de sex

datele despre metodele de observare și fără noi, deși puține observații, nu pot fi făcute cu rigoarea cuvenită).

Mai mult, aproape toate (cu excepția lui Kremers) observațiile asupra acidului sulfuric au fost făcute doar pentru una sau două temperaturi, iar problema compresiei maxime poate fi considerată complet rezolvată doar în favoarea chimiei soluțiilor atunci când se dovedește că maximul nu își schimbă poziția odată cu modificarea temperaturii. Este adevărat că din observațiile disponibile, mai ales cu ajutorul noilor date ale lui Kremers, problema compresiei maxime pentru acidul sulfuric ar putea fi rezolvată cu o probabilitate destul de mare, dar aceasta ar necesita atât de multă muncă de calcul și rezultatul ar fi fii totuși atât de îndoielnic încât este mult mai bine să fac o nouă serie de observații cu acuratețea cuvenită, pe care intenționez să o fac în timp util.

Rezultate mai reconfortante se obțin prin compararea celor mai faimoase observații asupra bătăilor. greutatea amestecurilor de alcool cu apa. Există chiar mai multe dificultăți în implementarea practică a unor astfel de determinări decât în cazul acidului sulfuric, deoarece pentru aceste amestecuri nu este posibilă determinarea cantității de alcool prin mijloace chimice. Analiza organică elementară dă rezultate care conțin o eroare de până la 0,4°/o în carbon, care corespunde la 46°/0 alcool unei erori în p = 0,75°/o. Prin urmare, în studiul alcoolului, devine necesar de fiecare dată fie să avem alcool anhidru pentru amestecare, fie să cunoaștem procentul de alcool anhidru din alcoolul care se ia pentru amestecare. Prin urmare, în studiul alcoolilor, prima întrebare este despre alcoolul anhidru. O consider într-un capitol special, dar aici voi reține doar că informațiile despre ea care sunt disponibile până acum sunt prezentate în ud. ponderea unor diferențe atât de semnificative (de exemplu, după Dumas și Boulay la 15° 0,7928, după Pierre 0,8027) încât este necesar să se selecteze cea mai probabilă dintre observațiile disponibile. Comparând observații mai

probabile, adică mai bune, observăm și o diferență care ajunge până la 0,0033, de exemplu, conform Drinkwater la 15° 0.7935 și conform lui Kopp la 15° 0.7968.

Dacă ne întoarcem la amestecarea alcoolului cu apă, găsim în primul rând o serie de observații foarte complete și amănunțite ale lui Gilpin; 1 dar au fost făcute într-un moment în care alcoolul anhidru nu era încă cunoscut și, prin urmare, un astfel de alcool a fost luat pentru amestecare, care la vremea respectivă se putea obține prin distilare simplă din soluții de alcool și anume alcool, având la 60 ° F bătăi. greutate 0,82514 (numărând apa la 60°F pe unitate). În tabelele date de Gilpin, alcoolul având sp. greutate 0,825. Gilpin a amestecat 100 de părți în greutate din acest alcool cu 5, 10, 15,. . h 95, 100 părți în greutate apă; apoi a făcut amestecuri din 100 de părți de apă și 5, 10, 15, .s, 90, 95 de părți de alcool normal și a obținut astfel 40 de amestecuri. Toate ud. greutățile se referă la apă la 60° F. Dau un tabel cu rezultatele lui Gilpin, pentru că, din câte știu, un astfel de tabel nu a fost publicat în nicio ediție rusă și chiar în cele străine - fie în extrase, sau cu multe erori, și mai mult pentru că concluziile lui Gilpin servesc drept bază pentru aproape toate cercetările, chiar și moderne, privind amestecurile de alcool cu apă. De remarcat faptul că datele din tabelele atașate sunt corectate pentru vasodilatație, pentru evaporarea alcoolului, dar nu și pentru pierderea prin cântărire în aer.

Vom încerca să determinăm, pe cât posibil, gradul de acuratețe al observațiilor lui Gilpin și să introducem în ele corecții care să fie în concordanță cu cele care sunt introduse în definițiile moderne.

Am văzut că pentru a determina eroarea în bătăi. greutatea trebuie să știți (formula IX) volumul vasului care a servit la determinarea bătăilor. cântare, sensibilitatea cântarilor, eroarea în determinarea volumelor și eroarea în determinarea temperaturii. Pentru determinări, Gilpin a folosit un balon cu tub barometric, care avea un diametru interior de 0,25 inchi sau 0,635 cm. vezi Scales of Gilpin

1 Raport privind cea mai bună metodă de proporție a accizei la băuturile spirtoase. De Charles Blagden. Citește 22 aprilie 1790 (fil. trad.). — G i 1 pi n. Mese pentru băuturi spirtoase. Phil. Trad., 1792, 1794.

au fost produse de Ramsden și au fost sensibile la boabele -τθθ, adică până la aproximativ 0,0006 g. Dar nu se poate crede că precizia cântăririi a fost atât de mare, deoarece sensibilitatea este determinată cel mai adesea cu pahare goale. În toate datele lui Gilpin, sunt date doar sutimi de bob și, prin urmare, acceptăm sensibilitatea de mai sus a greutăților. Eroarea de determinare a volumelor trebuie considerată nu mai puțin de o coloană de lichid plasată într-un tub de 0,05 cm înălțime, deoarece citirea a fost efectuată într-un tub larg, cu posibilă grabă (pentru ca lichidul să nu modifice temperatura determinată de scufundarea prealabilă a termometrului) și fără ajutorul unei țevi. Deoarece tubul avea un diametru de 0,635 cm, o coloană de 0,05 cm înălțime corespunde unui volum de 0,0158 metri cubi. vezi.Trebuie să presupunem că în definiţiile lui Gilpin există o eroare semnificativă a temperaturilor. Termometrul lui Gilpin era, este adevărat, verificabil, dar avea de la 30 la 100 ° F și o lungime de

6,82 inci, prin urmare, pentru fiecare grad Celsius a existat aproximativ 0,44 cm de lungime și, prin urmare, în citirea directă ar trebui să presupunem deja o eroare. de aproximativ 0,1° C, care ar fi 0,44 mm, adică valoarea cu care este ușor să greșiți când citiți cu ochiul în termometre obișnuite cu pereți groși. Dar, pe lângă această eroare de bază, trebuie să mai existe o eroare în datele lui Gilpin, de o valoare mult mai mare, datorită metodei de observare. Această metodă a fost următoarea: alcoolul a fost adus într-un pahar special la aproximativ temperatura la care s-au făcut determinările, turnat într-un vas pentru cântărire, s-a introdus un termometru în el, lichidul a fost agitat și adus la temperatura corespunzătoare nu în o baie cu această temperatură specială, dar prin răcire sau încălzire. Când termometrul a indicat temperatura dorită, a fost scos, lichidul a fost adăugat deasupra liniei, iar excesul de lichid a fost îndepărtat cu o bucată de hârtie. Astfel, a trecut ceva timp între momentul determinării temperaturii și momentul citirii volumului. În același timp, dacă temperatura era mai mică decât de obicei, desigur, a avut loc încălzirea, ceea ce a fost facilitat de

banda de masă

Temperatura Fahrenheit	la 100 de părți în greutate de alcool
	051015202530354045
30°	83896849958595786825875858828288921895119005490558
35	672769. 72957835705970129489839345
40	44553950736113487838481073617* 127
45	214310277131869056132558884939689909
5Ó	8297707604285902676384030626174684
55	73683834848026644411508779639388945458
60	50059956843020886918569169720232
65	262362.3341938597668633787938490006
70	0231240928495173645110570525488773.
75 .	81780828788385171049621286864466018538
80	5306316034672488596662222887776301
85	28338635522100672338086984541067
90	039142111839778476248313974330287827
95	80788818888286072451123285896499060586
100	5436436184782628498464625486813340

Tabelul OMC

Temperatura Fahrenheit	La 100 de părți de apă în greutate
	959085807570656055
30°	944479467594920951739542995681959449620996470
35	24948473494988246502772048315
40	05829554780206032860295879159
45	938600963486059487114342370595993
50	6589389714941468394958243534831
55	45269693948213486767057357662
60	24749374901829657994876181493
65	04028554693822099388689000318
70	9282807633761693898- 193500 94813139

într-un I Gilpin
82 500 -tt- °F I luat în greutate de apă
505560657075808590951OO
9102391449918479221792563928899319193474937419399194222
908112416400093556809298627454179OO25
5960264289179915147678307234159293827
380908122115849193726457092859131382621
1605969099737072305135864792919177419
8993336776814450291837145436707929632O8
7071445499092728762291933225499758002
4798992032870706640071501028354692794
2526951044849084718149391793069333580
018464898722526179095227056091849111364
8878122563902138572304634062291891142
55188998409897931574969081811940367091923
3127581735588992527059090891177446795
0695218893732268803735866290949221481
878242716910824538979813242871890992252
Paradisul Gilpin
alcool 182 500 - SF Ì în greutate
5045403530252015105O
96719979679720097418976359786098108984129880499334100074
5798400863195568010763978043449O
43470696967220472737033373795345094
28056384011038466697980338774338086
12642070896995284589920293745316068
95966272575877181500847239702284038
804122437752074410771176654244000
635959622886209695930968810659419499950
469802143484836203596028527134894
Biblioteca „Runiverse”
28
DESPRE ALCOOLUL COMPUSAT CU APA
Temperatura Fahrenheit La 100 de părți de apă în greutate

959085807570656055
75° 926139286593132934139369593989943019462394956
80 39364692917201488785102431768
85 1794327009298928258293902236579
90 91962220491779075381703042389
95 740919982725629285017049793839196
100 5137690473466469295729363893999
apropierea și atingerea observatorului. Astfel, după părerea mea, cea mai mare eroare în determinarea temperaturilor trebuie considerată a fi nu mai mică de 0,2°C, așa cum m-am convins făcând un experiment preliminar în condiții foarte apropiate de cele ale lui Gilpin.
Pe baza acestor date, determinăm cea mai mare eroare pentru bătăi.
greutatea alcoolilor investigati de Gilpin, cu sp. greutăți 0,83, 0,9 și 0,95:
a (0,83): _ 0,0274 192,3+ 0,2,0,00085 = 0,00031;
și (0,9) = 0,0296 ! 192,3 "ï■ 0,2-0,00082 = 0,00031;
și (0,95): _ 0,0300 192,3+ 0,2-0,00066 = 0,00029.
Pe lângă aceste erori, în definițiile lui Gilpin s-a strecurat o eroare semnificativă la temperaturi scăzute, a cărei amploare nu este posibil de judecat. Ideea este aceasta. Când lichidul din balonul de măsurare a fost adus la temperatura dorită, balonul a fost închis și cântărit. În

mod evident, greutatea în aer va reprezenta atunci o valoare constantă doar atunci când aerul deplasat nu își modifică densitatea în timpul cântăririi.

Continuare
alcool 82 500 -tt- °F i în greutate
5045403530252015105О
95292956389598796344967089708697495979439845499О6О99830
1114678261925689696338584536798991759
9493229766704643784327174428191268l
74812350295889293711153637185824598
5639494432872713956802552308272950 2
3687591525569598342496895401979696254 02
post și când obiectul cântărit nu pierde sau câștigă nimic, cel puțin în limitele sensibilității cântarului. Dacă se fac determinări la temperaturi scăzute, atunci obiectul este adus la temperatura camerei înainte de cântărire, în caz contrar, în timpul cântăririi, aerul deplasat de vas își va modifica densitatea și vaporii din aer se vor depune pe pereții reci ai vasului. Dar când Gilpin și-a făcut determinările la temperaturi scăzute, a fost nevoit să cântărească un pahar rece, ceea ce se poate presupune și din descrierea metodelor de determinare și care poate fi dovedit exact din datele memoriului.
Sticla de sticlă a lui Gilpin avea un volum de aproximativ 192,3 metri cubi. cm și a fost echipat cu un tub cu un diametru de 0,25 inci (și nu ~ inch, așa cum este uneori citat din greșeală - atunci nu ar fi posibil să se introducă un termometru) și o înălțime de 1,5 inci sau 0,3,81 cm. Acest tub avea o linie, până la care se considera volum constant. Dacă presupunem că a fost chiar chiar în partea de jos a tubului, adică, de exemplu, la o distanță de 0,31 cm de partea de jos, atunci rămân 3,5 cm deasupra liniei, dintre care 0,3 cm ar trebui lăsați pe menisc și spațiu liber deasupra acestuia. Restul de 3,2 cm de înălțime corespunde unui volum de 1.011 metri cubi. vezi Dacă bătăile de alcool au fost turnate pe linie. greutate 0,839 la 30 ° F, apoi a ocupat un volum de aproximativ 192,3 metri cubi. vezi pentru a-l cantari

ar fi trebuit să fie încălzit la cel puțin 60 ° F (15,55 ° C). În acest caz, alcoolul s-ar extinde, și anume, ar ocupa volumul 192,3 =
= 195,56. Prin urmare, în vârful liniei ar fi trebuit să rămână un spațiu de peste 3,2 metri cubi. cm, astfel încât alcoolii să poată fi cântăriți cu precizie pentru a determina densitatea lor la temperaturi scăzute, începând de la 30 ° F. Și deoarece tubul dispozitivului Gilpin avea un volum deasupra liniei de numai 1 cu. cm, atunci temperatura în timpul cântăririi nu ar fi trebuit să fie peste 40 ° F, adică sub - | ~ 5 ° C. Cântărirea la o temperatură atât de scăzută este asociată cu accidente și erori, a căror măsură este dificil de dat și, prin urmare, definiții Gilpin la temperaturi scăzute ar trebui să încheie o eroare mai mare decât la alte temperaturi.
Aceste concluzii, care puteau fi trase a priori, mi-au fost ulterior confirmate prin compararea concluziilor mele cu cele ale lui Gilpin.
Pe lângă erorile de mai sus, există o eroare în datele lui Gilpin care poate fi corectată cu ușurință. Constă în faptul că Greutățile lui

Gilpin și determinarea compoziției în greutate nu sunt corectate pentru cântărirea în aer. Deoarece va trebui să facem aceeași corecție cu alte date, ne vom opri pe acest subiect.
Dacă condițiile de cântărire sunt obișnuite, atunci se poate introduce o corecție foarte precisă a bătăilor. greutate. Dacă numim greutatea aparentă a unei sticle de sticlă cu alcool prin Pg, greutatea aparentă a unei sticle de sticlă cu apă prin P2 și greutatea unei sticle de sticlă prin P3, atunci bate. greutatea, fără corecție pentru cântărirea în aer, este egală cu
(X)
Greutatea adevărată este egală cu greutatea aparentă a aerului deplasat de obiectul cântărit - (minus) greutatea aerului deplasat de greutăți și, prin urmare, bate. greutate corectată pentru cântărirea în aer

unde M înseamnă volumul de aer deplasat de un pahar gol, N este bătăi. greutatea greutăților și e este greutatea a 1 cu. vezi aerul. Aici, desigur, ne referim la toate greutățile exprimate în grame și la toate volumele exprimate în centimetri cubi. Desigur, expresia de mai sus nu este în întregime exactă, deoarece, de exemplu, valoarea lui e variază în diferite ponderi; dar aceasta și alte corecții nu mai pot fi introduse și au deja un efect foarte mic asupra rezultatului.
Simplificam expresia (XI), folosind micimea termenilor in care intra factorul e si de aceea o extindem intr-un rand si neglijam termenii in care e intra in puterea a doua si superioara. Astfel, succesiv obținem:
Pr-Pz P1~P3 S N
1-1
sau [3], înlocuind (X):
S - 5^6(1 - 5J.
(BUNĂ)
Prin urmare, la modificarea greutății de 1 cu. cm corecție aer pe bpm greutatea se schimba foarte putin. Deci, de exemplu, la 5x = 0,8, dacă e = 0,00129 (la 0 ° și 760 mm de presiune, când aerul este uscat), corecția va fi = -j-0,00026, la e = 0,00114 (la - | - 250 C, 738,9 mm de presiune și la saturație completă cu vapori de apă) corecție = = 0,00023. Ne-am luat limite extreme și vom fi complet

aproape de adevăr dacă luăm greutatea de 1 cu. cm de aer = 0,0012, atunci:
La ritm greutate, determinată fără corecție pentru cântărirea în aer și egală cu Modificarea unor astfel de bătăi. greutatea ar trebui să constea în adăugarea ei Cu bătăi. greutate, determinată fără corecție pentru cântărirea în aer și egală cu Modificarea unor astfel de bătăi. greutatea ar trebui să constea în adăugarea acesteia
0,79 +0,000250,900,00012
0,80 240,91I
0,81 230,9210
0,82 220,9408
0,83 200,937
0,84 190,956
0,85 180,965
0,86 170,974
0,87 160,982
0,88 140,991

0,89 131.000
Astfel, corecția pentru cântărire în aer, deși are o valoare foarte definită, este atât de semnificativă la ud. greutăți mai mici (și mai mari) decât unitatea, că nu trebuie trecută cu vederea *
Pe de altă parte, corectarea cântăririlor, pentru determinarea procentului de alcool (p), pentru pierderea în aer este atât de mică încât se încadrează deja mult în limita erorilor de observație.
Presupunând că greutatea întregului lichid cântărit a fost chiar de 500 g și că eroarea de cântărire nu a fost mai mare de 0,02 (ceea ce nu poate fi evitat, deoarece infuzia pentru obținerea unui anumit amestec a fost efectuată cu o pipetă, picătură cu picătură), vom obținem o eroare procentuală cu (VIII) egală cu 0,008 °/o * Să determinăm acum corecția procentului de alcool, în funcție de cântărirea în aer *
Procentul fără corecție este egal cu
/>1=^777 100 (STR 18)
Aici Pr înseamnă greutatea balonului cu alcool și P2 este greutatea balonului cu alcool și apă, iar P este greutatea balonului.

Conversia greutăților observate în cele adevărate, așa cum am făcut atunci când am ajustat bătăile. ponderi și făcând aceleași simplificări și reduceri, obținem că procentajul corect corectat

unde S înseamnă bătăi. greutatea alcoolului luat pentru amestec. În schimb, expresiile pot fi scrise
. 100 - pi 1 - o'
p \u003d P1-i~ep1 100 ^.-ÿ~.
(XIII)
Presupunând e = 0,0012 și S = 0,825, ca și în Gilpin, obținem că cea mai mare corecție, adică la /^ = 50, va fi egală cu 0,0060°/0I, iar acest lucru nu va avea un efect vizibil asupra sp. greutate, deoarece va produce o modificare a acesteia egală cu 0,000010; bate greutăţile conţin o eroare incomparabil mai mare.
Deci, eroarea și corecția în procente este mult mai mică decât în bătăi. greutate și, prin urmare, în concluziile ulterioare, nu le vom aminti pe prima.
Pentru a face datele lui Gilpin comparabile cu cele ale altor observatori și pentru a le folosi pentru a determina contracția, este necesar să se Greutățile sunt atribuite apei la cea mai mare densitate, adică la 4 ° C (și nu apei la 60 ° F, ca în Gil-tsin), iar compoziția alcoolilor este exprimată ca procent de alcool anhidru *
Primul este foarte ușor de făcut; pentru producerea celui de-al doilea a fost nevoie de noi cercetări.
Dacă se cunoaște modificarea volumului sau a bătăilor. greutatea apei, luând volum sau bătăi. greutate la cea mai mare densitate pe unitate, este ușor să faceți primul transfer. Într-adevăr, ud. greutatea legată de apa la cea mai mare densitate este egală cu
Λ
Di

unde Pr este greutatea lichidului, P2 este greutatea apei la temperatura t° (avand acelasi volum cu lichidul); Dt - batai. greutatea apei la temperatura t, numărând apa la cea mai mare densitate ca unitate, iar Vt este volumul de apă la aceeași temperatură, numărând volumul la p
cea mai mare densitate pe unitate. Deoarece -1 este bătut. greutate, de la -•*2
dus la apă la Z0, luat ca unitate, apoi, chemând o astfel de bătaie. greutatea Sv obținem că ud. greutate legată de apa la cea mai mare densitate:
3 = 3^=^. (XIV)
Deci, pentru traducerea de mai sus, trebuie să știți doar Dt sau Vt. Pentru a facilita lectura, observăm că atât Dt, cât și Vt sunt aproape de unitate și, prin urmare, presupunând
■O/ - 1 - >
înţelegem asta
ó* - SJ - S jdfi
Iau valorile și dt din definițiile lui Kopp, pentru că, deși conțin fără îndoială o eroare, dar una nesemnificativă:
Oud. greutatea apei
La temperatura Celsius, luând apă la cea mai mare densitate pe unitate
0° 4 δ- 10 15 0,99988 1,00000 0,99999 0,99975 0,99918
15. 555 \u003d 60 ° F \u003d 12 - ° R 0,99910
9
20 = 16° R = 68°F 0,99831

În consecință, pentru o temperatură de 60 ° F, la care densitatea apei este luată de Gilpin ca unitate, valoarea lui d, = 0,00090, á deoarece Daca dat de Gilpin ud. wei (5i) =
apoi corecția di S, pentru conversia în apă la cea mai mare densitate =
Pentru a produce o corecție unică pentru translația în apă la 4 ° și pentru cântărirea în aer, trebuie să fie ud. aduna (scad) greutatea lui Gilpin

0,80	-0,00072-0,00049
0,81	-0,00073—0,00050
0,82	-0,00074-0,00052
0,83	—0,00075—0,00055
0,84	-0,00076 -0,00057
0,85	-0,00076-0,00058
0,86	-0,00077 -0,00060
0,87	-0,00078 -0,00062
0,88	-0,00079 -0,00065
0,89	-0,00080-0,00067
0,9Ò	—0,00081—0,00069
0,91	-0,00082—0,00071
0,92	-0,00083—0,00073
0,93	—0,00084-0,00076
0,94	—0,00085—0,00078
0,95	-0,00085-0,00079
0,96	—0,00086—0,00081
0,97	—0,00087-0,00083
0,98	-0,00088—0,00086
0,99	-0,00089—0,00088

1,00—0,00090—0,00090 .
Acest tabel simplifică foarte mult corecțiile la datele lui Gilpin. Să corectăm astfel datele lui Gilpin despre alcoolul lui normal și să observăm că aici, și uneori în paginile următoare, punem după oud. greutatea în paranteze este o fracție al cărei numărător indică temperatura la care este determinată bătaia. greutatea lichidului, iar numitorul este temperatura la care 3*

apa este luată ca unitate. Pentru alcool Gilpin normal, după el. tabele, avem:
Conform tabelelor lui Gilpin Oud. greutatea după corectare
0° c
5°C
10°C
15°C
15.555° D
20°C
25°C
30°C
35°C
0,83806
0,83399
0,82977
0,82547
0,82500
0,82118
0,81880
0,81234
0,80788
0,83750 (2-
0,83344
0,82922
0,82494 0Ê°:
0,82447^ 15^55 p*
0,82066
0,81829 09°:
0,81184 09
0,80738
Pentru a putea exprima compoziția alcoolilor Gilpin ca procente de alcool anhidru este necesar să se cunoască procentul de alcool anhidru din alcoolul Gilpin normal. Dacă se știe, să-l numim Æ, atunci, având în vedere locația tabelelor Gilpin, procentul de alcool anhidru din acest amestec:
R ~ 100 + v100 '
Sau cu
_ K.- A R A + 100 '
(XV)

unde B este cantitatea de apă la 100 de părți de alcool normal (conținând Æ°/o de alcool anhidru) și A este cantitatea de alcool normal luată la 100 de părți de apă! (A doua masă Gilpin).

Deci, pentru a folosi tabelele lui Gilpin, este necesar doar să cunoașteți compoziția alcoolului său normal. Dacă această compoziție este determinată până la a(K), atunci fiecare alt p va fi p determinat cu o precizie de -^a(K), prin urmare, chiar mai precis decât alcoolul normal.
M-am oprit mult timp asupra experimentelor lui Gilpin, pentru că sunt cele mai complete cercetări disponibile până acum și, prin urmare, a fost necesar să se determine gradul de încredere pe care ar trebui să le acorde KáKyro în funcție de Posibilitate.
La scurt timp după publicarea rezultatelor lucrării lui Gilpin, Lovitz a făcut cercetările sale foarte remarcabile1 asupra alcoolului, a obținut alcool anhidru și a determinat oud. greutatea amestecurilor sale procentuale cu apa. Se pare că Lovitz nu cunoștea opera lui Gilpin, altfel nu ar fi citat o celebritate. Borries, care a făcut studii asupra amestecurilor de apă cu alcool oud. greutate 0,8170128
Studiile lui Lovitz privind producerea alcoolului anhidru sunt descrise foarte detaliat, dar cu privire la determinarea bătăilor. greutatea este foarte insuficientă pentru a aprecia gradul de precizie. Se stie insa ca ud-ul lui. greutățile au fost determinate la 16° P = 20° C și raportate la apă la aceeași temperatură; sunt date cu trei zecimale și, prin urmare, cea mai mare eroare a observațiilor sale ar trebui considerată a fi nu mai mică de 0,0009.
Prezentăm în extragerea tabelului Lovitz și corectăm datele acestuia:
1 Tobia Lowitz. Experimentorum circa summam spiritus vini defleg-mationem a me institutorum expositio. Goventui exhib. pe 29 octombrie. 1795. Nova acta Ac. Sc. Imp. Petropolitanae, 11, 299, 1798.

°/0 alcool în greutate Sp. greutăţi după Lovitz g-) Od. greutăți corectate pentru cântărirea în aer și pentru raportul cu apa la cea mai mare densitate (γ- °c)% alcool în greutate Ud. greutate conform Lovitz g·") greutăți corectate pentru cântărirea în aer și în raport cu apa la cea mai mare densitate
1Q0 0.7910.7899600.8920.8906
95 0.8050.8039550.9030.9016
91 0.8160.8149500.9140.9125
90 0.8180.8169450.9250.9235
89 0.8210.8198400.9360.9345
88 0.8230.8218350;9460.9445
87 0:8260.8248300.9560.9545
86 0.8280.8268250.9650.9634
85 0.8310.8298200.9730.9714
80 0.8440.8428150.9800.9784
75 0.8560.8547100.9870.9853
70 0.8680.866750.9940.9923
65 0.8800.878701.0000.9983
La alte temperaturi, Lovits nu este determinat.
Conform datelor lui Lovitz, determinăm că alcoolul normal al lui Gilpin 0,82066 (Ș °C) are o tărie K = 88,55% alcool anhidru. Dar această definiție include o eroare de cel puțin 0,4% și, împreună cu eroarea definițiilor (greutatea sp.) a lui Gilpin din această definiție, se poate presupune o eroare de până la 0,5% de alcool anhidru. Această eroare este atât de mare încât este imposibil să se facă judecăți destul de precise despre compresie.

Iată principalele rezultate ale cercetărilor din secolul trecut. Consider că este de prisos să analizez lucrările lui Richter, Meissner, Delezenne, Gouvenin și alții, deoarece datele lor fie nu sunt ample, precum cele ale lui Richter (doar 5 observații: 100% - 0,792, 0,860; 56,60-74,71% -0,901). ; 41,00% -0,934 și 32,14% -0,9525, toate la 16° P), sau au o valoare care nu depășește demnitatea lui Lovitz, dar neavând noutatea lui, ceea ce ar trebui spus despre opera lui Meissner. A treia dintre aceste investigații, ceea ce sunt Delesennes, deși aparent făcute cu mai multă atenție, ele conțin, fără îndoială, multe erori, ceea ce a fost deja subliniat.

Kopp și Baumhauer. Cercetările lui Guvn'n au fost efectuate în moduri care nu au fost precise (și anume, amestecurile au fost făcute în volum, nu în greutate), iar alcoolul original este departe de a fi anhidru. Toate aceste date nou colectate, după lucrările lui Gilpin și Lovitz, nu au alt sens decât că determină modificarea aproximativă a sp. greutatea (cu temperatură) a alcoolilor aproape de anhidru, ceea ce Lovitz nu a făcut. Determinând compoziția alcoolului normal al lui Gilpin conform datelor observatorilor menționați mai sus, constatăm că acesta conține: 89,63% din greutatea alcoolului anhidru conform lui Meissner (determinat din datele sale [la] 14 ° P); 90,31 și 89,76% în greutate alcool anhidru conform Deleznin (determinat din datele sale la 0 și 18 ° C); 88,55% în greutate alcool anhidru conform Lovitz etc. Aceste diferențe arată deja în mod clar meritul relativ mic al studiilor menționate mai sus.Se poate ca unele dintre ele (și anume Metzsner) să merite mult mai mult credit decât altele, dar din cauza insuficienței descrierii metodelor de cercetare, această definiție nu poate fi făcută. , și lăsăm aceste lucrări deoparte. Înainte de lucrările ample ale lui Gilpin, acestea se pierd, iar dacă diferă de el (în modificarea greutății specifice), Gilpin ar trebui să acorde prioritate, deoarece datele lui sunt extinse, reprezintă corectitudinea rezultatelor și o eroare relativ mică.

Să ne întoarcem acum la două lucrări care, după Gilpin, sunt de cea mai mare importanță pentru alcoolometrie, și anume lucrările lui Tralles și Gay-Lussac. Ambele au fost întreprinse în scopul pur practic de a stabili tabele alcoolometrice pentru determinarea valorii lichidelor alcoolice, iar ambele sunt cunoscute doar în rezultate și nu sunt descrise nicăieri în detaliu.

Lucrarea lui Tralles este cunoscută dintr-un extras realizat de Gilbert în Analele sale1 din protocoalele cercetării tralles. Din acest raport se poate observa: 1) că Rosé a preparat pentru Tralles un alcool nu anhidru, ci unul cu oud. greutate 0,79876 și 0,79841|^ °F; 2) ce despre

eu Gilbert. Ann. Phys., 38, 349, 1821.

numerele date în extras, niciuna dintre definiții nu se aplică acestor alcooli, deoarece Hilbert dă numere referitoare la alcooli 0,79846, 0,79836, 0,79506 ^ ° f); 3) că eroarea în experimentele lui Tralles ajunge la cel puțin 0,00015; de exemplu, un alcool a fost determinat de 4 ori și a dat rezultate de 0,79862, 0,79885, 0,79883 și 0. 79876 °F); 4) Ce este Tralles
găsit schimbare ud. greutatea alcoolului 0,7986   °F) pe grad

Fahrenheit = 0,00050, 0,000465 și 0,00047, deci aproape la fel ca pentru alcoolul Gilpin normal; 5) că Trawl-les a determinat (numerele nu sunt date) modificarea sp. greutatea alcoolului 0,7986   °F) prin diluarea acestuia cu apă
și a constatat că alcoolul Gilpin normal 0,825 ^ °f) conține 9,63 părți în greutate apă și 90,37 alcool având sp. greutate 0,7986   °F); 6) că Tralles a luat alcool de la Lovitz și Richter
pentru anhidru şi calculat că lui oud. greutatea la °F este de 0,7946,1 în timp ce, ghidat de experimentele lui Gilpin privind expansiunea apei și Tralles privind schimbarea sp. greutatea alcoolului, alcoolul lui Lovitz 0,7942^ °F) ar fi trebuit luat ca anhidru, deoarece alcoolul lui Richter 0,7952^ °F^ este mai greu decât cel al lui Lovitz. Se pare că Tralles a luat o medie de 0,7946. [7)] În plus, Tralles, pe baza ^experimentelor,
1 Alcool Lovitz: 0,791
60
PRI68
(8"f)
schimbându-se conform lui Tralles,
primim
°F sp. greutatea acestui alcool \u003d 0,791-p 8 0,00047 \u003d 0,7948; referitoare la apa
la 60 °F, obținem 0,7942   °F^ și nu 0,7946, așa cum citează Tralles atracție și modul în care își ia mesele. Trebuie remarcat că Tralles îl citează și pe Richter, dar alcoolul lui 0,792   °f) = 0,7952 °f) este greu
mai mult jeleu decât cel pe care Tralls l-a considerat fără apă.

menționat la 5), a calculat (nu se știe cum) că alcoolul 0.7986 (lõ °F) C0DeP conține 1-29 în greutate 7\00037 sau 80 20°/o în greutate - alcool anhidru. 8) După ce a găsit compoziția alcoolului normal al lui Gilpin, Tralles a luat restul numerelor din experimentele lui Gilpin, asigurându-se mai întâi că așa-numitul alcool anhidru nu este un produs al unei compoziții chimice modificate, ci este alcool obișnuit fără apă și că atunci când este amestecat cu apă dă alcool obișnuit cu toate proprietățile sale.
Deci, cea mai importantă parte a muncii lui Tralles (modificarea greutății specifice cu un procent de apă de la 0,7986 la 0,8250) este necunoscută; el însuși nu avea alcool anhidru și ia confundat pe Lovitz și Richter cu un astfel de alcool. Prin urmare, eroarea numerelor sale va fi, cel puțin la spiritele puternice, la fel de mare, dacă nu mai mult decât cea a lui Lovitz. Tabelul dat de Tralles1 este calculat nu pentru greutate, ci pentru procente de volum. În practică, se obișnuiește să se considere procentul de volum ca numărul de volume de alcool anhidru inclus la temperatură normală în 100 de volume de alcool apos, măsurat la aceeași temperatură. Este ușor să treci de la procente de volum la procente de greutate. Dacă d înseamnă bătaie. greutatea la temperatura normala a alcoolului anhidru, S - batai. greutatea alcoolului care conține un procent de volum de alcool, apelând prin p procentul de greutate, obținem:
volumul de alcool = 100, greutatea sa este de 100 S,
volumul de alcool anhidru conținut în acesta = a,
greutatea sa este un d.
Prin urmare:

p: 100 = a d: 100 5,
1L. pp., pp. 369-370.

Unde
p = ~sa
Este inutil să cităm aici întregul tabel al lui Tralls, deoarece ceea ce este nou în el (greutate specifică de la 100 la 90 ° / 0 greutate) este doar unul și este parțial o derivație originală a acestuia, restul se găsește din tabelele lui Gilpin, presupunând în formula dată la pagina 36, Æ = 89,2:
Procentul de volum Tralles, presupunând o temperatură normală de 60° F.

	S.p. greutate / 60° F \greutate procente \ 4° C)
92	0,826.588,37
93	0,823089,71
94	0,819491,07
95	0,815792,50
96	0,811893*88
97	0,807795,34
98	0,803496,84
99	0,798898,39
100	0,7939100,00

Gay-Lussac, fără îndoială, avea deja alcoolul, pe care l-a recunoscut ca anhidru, și anume 0,7947 (-||-0Tsu) adevăratele lucrări sunt, din păcate, necunoscute.Tot ce știm despre rezultatele sale este în Instrucția sa pentru l'alcoolométrie centésimale (1824).), în tabelul comunicat lui Berzelius și plasat în Chimia sa și, în sfârșit, într-un tabel publicat recent de Collardo,1 care a participat la lucrarea lui Gay-Lussac privind construcția contoarelor de alcool Collardo a dat tabelul care a servit drept bază pentru Gay- Construcția lui Lussac a alcoolometrului. Iată un extras din acesta:
1 Collardian. S. g. 63, 925.

% alcool în volum, presupunând o temperatură normală 15° P   sp. greutate la 15° C, luând apă de aceeași temperatură la unitateUsp. greutatea aerului 15° C, presupunând apă la 4° pe unitate Procentul de greutate corespunzător

0	1,00000,9992
10	0,98670,9859
20	0,97630,9755
30	0,96570,9649
40	0,95230,9515
50	0,93480,934042,51
55	0,92480,924047,28
60	0.91410.913452.16
70	0,89070,8900
80	0,86450,8638
00	0.83460.833985.70
91	0.83120.830587.01
92	0,82780,827188,32
93	0,82420,823589,67
94	0.82060.819991.04
95	0.81680.8161.92.43

100 0.79470.79405yuo.oo
Calculând din aceste date, constatăm că alcoolul normal este 15
Gilpina (0,82494--°C) conține 89,14% alcool anhidru.
Tabelul lui Collardo prezintă într-adevăr rezultatele lui Gay-Lussac, pentru că este exact la fel cu cel al lui Ruo1, care, ghidat de datele plasate în „Instrucțiunea” lui Gay-Lussac și în „Chimie” lui Berzelius, mai devreme decât publicația lui Collardo, a calculat datele de bază ale lui Gay-Lussac. , și sunt destul de de acord cu cele date de Collardo. La concluzii similare a ajuns Poulier2, care a analizat în detaliu rezultatele lui Gay-Lussac, dar concluziile lui Poulier sunt mai puțin precise, deși mai extinse.
În ciuda perfecțiunii binecunoscute a definițiilor lui Gay-Lussac, rezultatele sale nu pot fi recunoscute preferenţial altora ca fiind mai apropiate de adevăr, deoarece metodele de cercetare folosite de acesta sunt necunoscute. Cu toate acestea, rezultatele lui sunt foarte

1 Ann. cap. fiz., 63, 350, 1861.
2 Pouillet. Mem. Acad. sci. Vinsi.,-de Fr., 30, 1860.

sunt de acord cu cele Gilpin, dacă introducem în acestea din urmă toate corecțiile care, după toate probabilitățile, au fost introduse de Gay-Lussac, de exemplu, corecția pentru cântărire în aer. Astfel, de exemplu, recunoscând, după cum urmează de la Gay-Lussac, alcoolul normal al lui Gilpin ca 89,14°/0-th, adică presupunând K = 89,14 (p. 36), obținem din datele lui Gilpin:
Cantitatea de alcool Gilpin normal Cantitatea de apă Procentul în greutate de alcool Gay-Lussac anhidru greutate la 15° C = 59° F, raportată la apă la 4°, corectată pentru cântărire în aer
85 10040.960.93712
90 10042.220.93457
95 10043.430.93212
100 100.44.570.92967
100 9545.710.92724
100 9046.920.92466
100 8548.180.92193
100 8049.520.91902
100 7550.940.91593
100 7052.440.91258.
Din aceste date deducem că:
Conform datelor Gilpin la procentul în greutate de alcool anhidru
Oud. greutate °c)
Potrivit Gay-Lussac, cu același procent de bătăi. greutate °c)
Capitaluri proprii
42,51
47,28
52.16
0,93398
0,92389
0,91320
0,9340
0,9240
0,9134
0,00002
0,00011
0,00020.

Să trecem acum la analiza studiilor alcoolometrice. Toate au fost cauzate de o nevoie pur practică de tabele precise pentru determinarea demnității lichidelor alcoolice.
În primul rând, printre cei mai noi observatori ar trebui considerate două studii, engleza Fones1 și Drinkwater2, ambele datează din 1847.
Ambele, în special ultimul, sunt

1 Fownes. Phil. Trans., 1847.
2 Joseph D r in k wa te (r. Phil. Mag., #2, 123, 1848.

tili se concentrează în primul rând pe alcoolul anhidru; prima dată a găsit oud. greutatea sa egală cu 0,7938^ °f) > secundă 0,793811^ °f); ambii au investigat efectul timpului asupra contracției și au descoperit că contracția nu se modifică pe durata stării în picioare; ambele determinate ud. greutate la 60 ° F, ambii (aparent, judecând după memorii) nu au făcut corecții pentru cântărirea în aer, ambii au determinat în final bătăile. greutatea amestecurilor de alcool anhidru cu un anumit multiplu al procentului de apă. Încrederea în ambele ar trebui să fie aceeași. Cercetarea lui Fones este mai extinsă decât cea a Drinkwater, și anume primul oud oyredelil. greutate pentru toate procentele pare (deci 50 de amestecuri), în timp ce Drinkwater a determinat doar următoarele amestecuri: , 1, 2, 3, 4,..., 10%, apoi pentru 49 și 49,5% (pentru conținutul de alcool anhidru în engleză, alcool legal, normal sau de probă). Observațiile lui Drinkwater par să fi fost făcute cu mai multă grijă decât ale lui Fones.
Pentru a le judeca rezultatele, haideți să le comparăm între ele și cu Gilpin:

Procentul de greutate fără - Usp.vespI | 5 "fConform lui Gilpin, luând X \u003d 89, 154%, după cum urmează din studiul Fones
alcool de apă iro Fawns by Drinkwater

0	1,00001,000001,00000
0,5	0,99910,99905—
1	998199813—
2	996599629—
3	994799454—
49930992830.99287	_
5	991499121—
6	989898963—
7	988498813—
8	98699866898668
9	985598527—
10	984198389—
40	9396-93943
45	9292-92912

procent de greutate alcool anhidru
Oud. greutate la θθ °F
de Fawns by Drinkwater,
Potrivit lui Gilpin, luând K \u003d 89, 164%, după cum urmează din studiul Fones

49	0.92060.920360.92049
49,5	9195919300.91940
50	9184—0,91830
88	8279—0,82799

89 8254—0,82540
90 8228——
100 793879381—
O comparație a datelor Fones și Drinkwater cu datele Gilpin arată că diferența lor nu depășește 0,00030, ceea ce conferă o probabilitate foarte mare concluziilor lor. Rezultatele lor sunt de acord cu acuratețea πρβΛβπέχ a observațiilor lui Gilpin.1 * * *
Să încercăm să determinăm cele mai mari bătăi de eroare. ponderile și procentele din observațiile luate în considerare.
Pentru analiză, iau observațiile lui Drinkwater, pentru că sunt descrise mai detaliat și chiar mai aproape decât Fones de Gilpins. Apa de băut a determinat ritmul. greutate, complet asemănătoare cu Gilpin, doar sticla lui era astupată, desigur, astfel încât să nu rămână aer sub ea.
Termometrul și cântarul folosit erau de mare sensibilitate. Diferența de greutate nu a depășit 0,02 boabe.
1 Am observat această similitudine între rezultatele lui Fones și Gilpin abia după
desăvârșirea întregii sale lucrări și până atunci a crezut, judecând după comparație,
situat lângă Baumhaeur (Mémoire sur la densité des mélanges d'alcool et d'eau par Baumhauer. Amsterdam, p. 21, 1860) că cei ud. greutățile de care am nevoie (aproximativ 45%) sunt foarte diferite pentru Fones și Gilpin-ch / 15 \
În Baumhauer „se ridică, de exemplu, la 45% Gilpin 9286, aFouns 9293 Í ° Ts diferență = 0,0007. Ulterior, m-am convins că Baumhauer a greșit destul de des în traducerile și corecțiile sale. Presupunând că există discrepanțe semnificative în cele mai recente date, cu datele lui Gilpin, am început prima serie de investigații, și am observat deja dificultatea de a obține alcool anhidru, ceea ce m-a obligat să fiu atent la toate datele * referitoare atât la alcoolul anhidru, cât și la amestecurile acestuia cu apa.

sau 0,003.^ Termometrul a fost testat, normal, cu diviziuni în zecimi de Fahrenheit; prin urmare, cea mai mare eroare nu trebuie să fie mai mare de 0,05 ° C. Aceeași eroare ar trebui permisă, deoarece este foarte dificil să se mențină o temperatură definită în toate experimentele cu o asemenea precizie și nici Drinkwater, nici Fones nu descriu metode speciale pentru stabilirea lor. temperatura normală de 60 ° C. Volumul unui pahar de apă potabilă a fost egal cu volumul de 1000,01 boabe de apă 60 ° C sau aproximativ 64,92 metri cubi; cm.
Conform multor experimente pe care le-am făcut acum șase ani pentru a determina ritmul. greutate în baloane cu dopuri bine măcinate (reținând de la 50 la 120 cc), am ajuns la concluzia că * cu cât dopul este mai lat, cu atât se încadrează mai inegal în gât în diferite cazuri, iar cu un dop cu diametrul de 7 mm, volumul sub dop variază (la aceeași temperatură) la 0,008 cu. cm.
Prin urmare, cred că este sigur să luăm în considerare, în definițiile pentru apă potabilă, cea mai mare eroare în numărarea volumului este 0,005. Folosind formula (IX), determinăm din aceste date că eroarea observațiilor Drinkwater .peste sp. greutățile nu trebuie să depășească la bătăi. greutate 0,92 fracții 0,00022, iar cu bătăi. greutate 0,79, nu trebuie să fie mai mare de 0,00020. Trebuie gândit că eroarea lui Fones în bătăi. greutatea depășește doar puțin Drinkwater.

Eroarea în compoziția procentuală în definițiile pentru Drinkwater (și Fones) a venit probabil din faptul că a căutat să producă amestecuri cu o compoziție complet specifică, de exemplu, la 49 ° / 0, și, prin urmare, a luat, de exemplu, exact 588 de boabe. de alcool și 612 boabe de apă. În același timp, s-a cântărit lent (umiditatea aerului a fost absorbită) și a apărut o eroare de cel puțin o picătură, adică aproximativ 0,01 g. Prin urmare, conform formulei (VIII), cea mai mare eroare în procent* ar trebui să fie cel puțin - P = 1200 boabe, sau 77,7 g) = 0,025, ceea ce corespunde unei diferențe de bătăi la 50 ° / o-m alcool. greutate 0,00006.

Din toate acestea se poate observa că fiecare dintre numerele din Drinkwater ar trebui să fie de încredere cu cel puțin aproximativ 0,00025. Același lucru poate fi

vorbesc despre Fawns. O comparație a observațiilor ambelor și a datelor lui Gilpin arată validitatea considerațiilor noastre despre cele mai mari erori în observații; pentru că nicăieri diferența dintre cele două definiții nu depășește 0,00030, în timp ce întâmplător ("C-" pentru un observator și "-" pentru celălalt observator) ar putea ajunge la 0,00052

Acest acord dă mare credibilitate concluziei că, cu exactitatea cunoscută, și dacă alcoolul anhidru al lui Fones și Drinkwater este recunoscut ca fiind cu adevărat anhidru, observațiile lor sunt adevărate.

McCulloch1 în raportul său oficial privind studiile alcoolometrice nu ajunge la o concluzie atât de certă, deoarece nu face comparații adecvate. În cele din urmă, el oferă o serie de experimente ale sale, care, totuși, nu merită atât de multă atenție ca studiile celor doi predecesori ai săi, deoarece un alcool atât de anhidru precum Fones și Drinkwater, el 18 4

nu avea. Cel mai tare alcool l-a avut la batai de °C. greutate 0,793082,

15

t. ө. la - °C batai. greutate 0,79595; în timp ce Lovitz avea deja un alcool de 0,794. Mai mult, din cele trei definiții făcute de MacCulloch pentru alcoolul anhidru, numerele sunt semnificativ diferite.

15

Prima definiție dată mai sus dă bătăi la °C. greutate 0,79595, al doilea 0,785399 °C) dă numărul 0,79765

(-y-ots) și al treilea 0,785849 °H) Oferă numărul 0-79576 la -^- °C.

Diferențe similare apar la alte procente. Cu toate acestea, iată rezultatele lui McCulloch pentru zeci de procente:

1 Al 30-lea Congres (Senat). Ex. Doc. № J50, 1 sedinta. Rapoarte de la Secretarul, al Trezoreriei de investigații științifice în legătură cu zahărul și hidrometrele, mod, sub supravegherea profes. AD Bache de profesorul RS McGulloh. Washington. 1848. Am avut ocazia să citesc acest raport [mulțumită îndatoririi unui cunoscut om în alcoolometrie, domnul profesor Brix la Berlin, în această vară.,

% greutate greutăți determinate de un hidrometru rândul 2 din aceleași determinări greutăți determinate de cântăriri rândul 2 din aceleași definiții

10	0,982752 (17,4°)	0,979426 (28,4°)	0,98242 (18,3°)	0,98382 (15,2°)
20	970030 (17,3°)	964766 (28,9°)	96965 (18,2°)	97157 (15,1°)
30	955888 (17,6°)	948088 (29,7°)	95575 (17,9°)	95812 (15,0°)
40	937657 (17,7°)	928318 (30,1°)	93739 (17,7°)	94030 (15,0°)
50	916675 (18,5°)	906574 (30,2°)	91670 (17,4°)	91717 (15,1°)
60	893940 (18,0°)	885792 (27,7°)	89428 (17,7°)	89712 (14,9°)
70	870666 (18,0°)	862791 (27,3°)	87080 (17,7°)	87199 (14,7°)
80	846596 (18,1°)	838440 (27,5°)	84682 (17,7°)	84994 (14,9°)
90	821242 (18,3°)	813525 (26,8°)	82149 (17,7°)	82472 (14,9°)

Toate ud. greutățile sunt legate de apa la cea mai mare densitate
corectat pentru cântărire în aer.

Folosind aceste date, definim de exemplu batai. greutate de 90% alcool, ținând cont de definițiile lui Gilpin pentru schimbarea bătăilor. greutate cu temperatura. Găsim, așadar, din 15
patru determinări pe care alcoolul de 90 ° / o-th le are la -0 C bătăi. greutate: 0,82407, 0,82387, 0,82380 și 0,82463. Diferența dintre numărul mai mare și cel mai mic este 0,00083; prin urmare, cea mai mare eroare este de cel puțin 0,0004.

Din datele prezentate se poate observa că gradul de acuratețe al observațiilor lui McCulloch este mai mic decât cel al lui Gilpin, Fones și Drinkwater. Datele lui McCulloch sunt de acord cu numerele acestor din urmă în acuratețea observațiilor și luând în considerare diferența în sp. greutatea alcoolului anhidru.

Rămâne să dăm socoteală despre ultima dintre ultimele investigații, cea a lui Baumhauer, care și-a făcut investigațiile cu Van Moorzel pentru a stabili tabele alcalometrice în Olanda, după ce Mulder a ridicat îndoieli cu privire la validitatea concluziilor lui Tralles.1 Iată cele numerice. rezultate a două serii de determinări ale sale, verificate prin greutate:

1 E. HV Baumhauer. El a publicat primele sale rezultate la ședința Academiei Olandeze din 25 februarie 1860; dar a făcut-o

Procent de greutate alcool anhidru Sp. greutate corectată la °C
Procent de greutate de alcool anhidru Sp corectat. greutate 1 s la ° C

100	0,794071000,79415
93,77	8122193,7481252
87,68	8286387,6482883
81,76	8441981,7184373
76.05	8577976.0785780
70,38	8710870,2687144
64,90	8840664,7688450
59,53	8962559,4289692
54.32	9081954.1790885
49.18	9196649.0492025
44.19	9304044.0593082
39.32	9396539.1494071
34.55	9488034.4294958
29.86	9569729.8795727
25.30	9638225.2596384
20,88	9692920,8296979
16.51	9747716.4797488
12.27	9800012.2398012

8.08	985678.0798562
4,00	991963,9999191
0.	999130.99913.

Folosind un dilatometru al unui dispozitiv special, Baumhauer și Van Moorzel au determinat și expansiunea diferitelor amestecuri (și anume primul rând) de alcool cu apă:
o eroare prin amestecarea procentului de volum înainte de amestecare cu procentul de volum după amestecare (cu sistemul alkolometric obișnuit). După ce a corectat această greșeală, și-a publicat întreaga sa opera în franceză într-un memoriu separat (Mémoire sur la densité, la dilatation etc. de l'alcool et des mélanges d'alcool et d'eau. Amsterdam, 1860) și în olandeză în Verhandelingen der konikl. Acad, van Wetenschappen Amsterdam, 9, 1861.

Volumul la anumite temperaturi, presupunând volum la 0° = 1

% alcool în greutate	5°10°15°20°25°30° c
100	1.00521.01031.01561.02101.02651.0321
93,77	52102153206260315
87,68	49100150201254307
81,76	48097147199251302
76.05	4795143194243296
70,38	4692139187236285
64,90	4490135181229277
59,53	4285131175221268
54,32	4184127171215262
49,18	4081122164207251
44,19	3878117156197239
39,32	3571108146186226
34,55	3265099134169206
29,86	265586117150184
25.30	224569096125154
20,88	16325473097123
16.51	0919375472094
12.27	091323375269
8.08	010513243753
4,00	0,99990208183045
0,00	99990108162943

Pentru a determina ritmul. greutăți amestecuri de alcool CU APABaumhauer
hidrostatic utilizat cântărirea la 15° a unui corp de sticlă (prins pe un fir) având o greutate în aer de 38,9345 g (barometru la 0° 758,6 mm, termometru 15,3° C, diferența de termometre ale psicrometrului 0,3°), greutate în apă la 15° 26,0965 g. De aici avem volumul lichidului cântărit aproximativ 12,865 g. Precizia la cântărire nu a depășit 0,001, deoarece în definiții nu sunt date mai mult de trei zecimale. Eroarea de volum ar trebui considerată nesemnificativă și, prin urmare, o neglijăm. Cea mai mare eroare de temperatură, judecând după datele lui Baum-hauer, nu poate fi determinată cu exactitate; dar ca nicăieri în definiţia ud. greutăților nu li se dau temperaturi cu sutimi

grade, atunci eroarea de temperatură ar trebui să fie de aproximativ 0,1 ° C. Conform acestor date, constatăm că cea mai mare eroare în sp. Greutatea lui Baumhauer nu trebuie să fie mai mare de 0,00024.
Eroarea în determinarea compoziției procentuale a putut fi determinată, deoarece a(P) este de cel puțin = 0,001, iar cantitatea de lichid cântărit nu a fost mai mare de 95 g, prin urmare eroarea în procente trebuie considerată cel puțin = 0,002. În realitate, această eroare a fost mult mai mare, deoarece în timpul cântăririi hidrostatice, alcoolul și-a schimbat puterea, deoarece se afla într-un vas deschis, și anume, puternic (100, 95 și 90%) a atras umiditatea, în timp ce media pierdea alcoolul. Multe dintre experiențele mele inițiale m-au învățat să evit orice lucru precis cu alcooli în vase deschise și mi-au arătat că într-o astfel de muncă nu se poate garanta pentru 0,1-0,05%, prin urmare sunt sigur că în munca lui Baumhauer există o eroare procentuală de cel puțin 0,05. . Nu poate fi altfel, pentru că diferențe sunt sesizabile în cifrele acestui observator, inexplicabile în alt fel și anume: conform celor două definiții ale sale pentru același procent, diferența ajunge la 0,00060. Deci, de exemplu, seria 1 81,76% 0,84419; Seria a 2-a 81,71% 0,84373, sau deoarece la 81,7% diferența la 1% din greutate se produce în bătăi. diferența de greutate este de 0,00249, apoi pentru seria a 2-a la 81,76% b.c. greutatea este de 0,84361, care diferă de prima serie cu 0,00058. La fel și pentru prima serie la 34,55% bătăi. greutate 0,94880, conform seriei a 2-a 0,94934 la 20,88% sp. greutățile sunt 0,96929 și 0,96972.
Fortăreața alcoolului Gilpin normal conform seriei I de Baumhauer este determinată a fi 89,09, iar în conformitate cu a doua 89,12. Se poate observa din aceste comparații că Baumhauer a ales mijloace slabe pentru determinarea cu precizie a bătăilor. greutăți ale diferitelor amestecuri de alcool cu apă și că rezultatele sale nu pot fi mai de încredere decât cele ale oricăruia dintre predecesorii săi.
Dacă ne întoarcem la lucrările lui Baumhauer privind extinderea, vom găsi și mai multe motive de îndoială. Nici măcar nu vorbesc despre faptul că s-au folosit aceiași alcooli pentru determinare, care mai devreme

au fost supuși cântăririi hidrostatice, prin urmare, și-au schimbat deja puterea și îmi voi îndrepta atenția principală către dispozitivul dilatometrului, care a servit pentru experimentele lui Baumhauer. Este format dintr-un cilindru (aproximativ 6 cm lungime, 1 cm în diametru, capacitate până la 0 diviziuni 6,256 cm cubi) cu un tub calibrat (aproximativ 50 cm lungime) împărțit în 300 de părți egale în lungime (capacitatea unei diviziuni este de 0,000767). cm cubi). Mai jos (dacă tubul cu diviziuni este întors în sus) cilindrul se termină într-un tub mic, al cărui capăt este măcinat și blocat cu o bucată de plută obișnuită, presată cu un șurub micrometru. Această inovație servește lui Baumhauer pentru curățarea și clătirea ușoară a instrumentului. Volumul și coeficientul de dilatare au fost determinate cu mercur, dar fără fierbere, și numai umplerea a fost efectuată cu mercur încălzit la 150 ° C. Coeficientul de dilatare s-a dovedit a fi (medie) 0,000028. Lichidul a fost turnat în dilatometru de trei ori pentru a-l spăla; aparatul a fost pus într-o baie la 40-50°, a cărei apă a fost agitată printr-un curent de aer suflat; observația s-a făcut când termometrul arăta 30°, apoi când 25, 20° etc până la 0°. Ultima răcire a fost făcută cu gheață. Cilindrul in care s-au pus dilatometrul si

termometrul avea lungimea de 60 cm si diametrul de aproximativ 18 cm Intr-un pahar de aceeasi dimensiune am repetat experimentul lui Baumhauer, luand in locul dilatometrului instrumentul pe care l-am folosit pentru a determina bataia. . greutate (este descrisă în detaliu). Acest dispozitiv are un termometru în interior, care este necesar pentru a evalua temperatura din interiorul dispozitivului. S-a luat apă la 45°C, iar în ea a fost scufundat un dispozitiv umplut cu alcool de 30°/o-m. Temperatura instrumentului în timpul scufundării a fost de 18,3°. Când au început să treacă aer prin apa băii, temperatura acesteia a început să scadă rapid. După un timp, temperatura băii a fost de 30°C, dar apoi temperatura alcoolului a fost de numai 28,7°C; când experimentul a fost repetat cu flux lent de aer, temperatura aparatului a fost de 29,1°, când termometrul de baie a arătat 30°. Când, înainte de trecerea aerului, dispozitivul a fost încălzit în baie la 36 ° C, apoi după trecerea aerului, când a fost de 30 ° C în baie,

în aparat 31,3° Când termometrul din baie a indicat 25°, în primele două experimente temperatura în aparat a fost de 25,2 și 25,0° (cu răcire foarte lentă). Judecând după aceste experimente, trebuie să presupunem că la temperaturi nu atât de constante ca 0°, Baumhauer a făcut o eroare care ar putea ajunge până la 0,5° și chiar depăși această diferență. Și întrucât diferența pe Io produce o diferență = 0,0010 în volumul de alcooli tari, atunci la determinarea extensiilor, ne putem aștepta la o eroare = 0,0005, care corespunde sp. diferența de greutate de la 0,00050 la 0,00040.
Ca urmare a tuturor celor de mai sus, numerelor lui Baumhauer nu li se poate acorda mai mult credit decât cele ale oricăruia dintre predecesorii săi; nu se poate avea încredere în mod deosebit în diferența dintre valorile lor pentru expansiune față de cele calculate conform lui Gilpin, indicate de acesta. Numerele Baumhauer sunt mai mici (adică greutatea specifică este mai mare) decât numerele Guilpin pentru temperaturi mai ridicate, în special pentru 30°. Ar trebui să fie așa din motivul de mai sus. Diferența dintre numerele Gilpin și Baumhauer m-a condus la ideea de a face experimentele descrise mai sus. Deci, cele mai precise dintre definițiile cunoscute dau naștere la îndoială, în oud. greutate cu 0,0002 și ca procent cu 0,025 și, prin urmare, cea mai mare eroare de compresie la 50% vine deja ca urmare a acestor două erori la 0,028. Dacă ținem cont de marea discrepanță din mărturia despre definiția bătăilor. greutatea alcoolului anhidru și nu acceptă în cele din urmă niciunul dintre numere, deoarece nu există o explicație pentru diferențele observate, atunci cea mai mare eroare de compresie va ajunge la 0,10 (formula VP), deoarece în ud. greutatea alcoolului anhidru există diferențe care ajung (când alegeți dintre cele mai recente și cele mai bune observații) chiar și până la 0,00330, iar o diferență de 0,0013 este destul de comună.
Este adevărat că, aparent, eroarea în bătăi. greutatea alcoolului anhidru are efect numai asupra valorii absolute a valorii compresiei, și nu asupra determinării valorii maxime a acesteia, dar când vine vorba de alcooli, acest lucru nu este în întregime adevărat; deoarece cantitatea de alcool este determinată nu prin mijloace chimice, ci prin cântărire

alcoolul însuși și, prin urmare, incertitudinea în alcoolul anhidru produce incertitudine în compoziția procentuală. Bate diferenta greutatea chiar și cu 0,00130 cu alcool anhidru corespunde cu mai mult de 0,4 ° / o, prin urmare, la 50 ° / o-th alcool crește eroarea procentuală cu 0,2 ° / o și, cel mai important pentru scopul nostru, se schimbă la același loc este locul de cea mai mare compresie. Desigur, dacă punctul de cea mai mare compresie ar putea fi determinat cu ușurință, adică dacă compresia s-a schimbat rapid în jurul valorii maxime, atunci judecăți destul de precise ar putea fi derivate din definiții destul de grosiere; dar ideea este că cu alcoolul și într-adevăr cu toate soluțiile mai mult sau mai puțin bine studiate, compresia în jurul maximului său se schimbă foarte lent.
Pentru a vedea mai clar faptul de mai sus, să calculăm din datele Fones contracțiile care apar de la 36 la 56°/0 greutate. Oud. nu corectăm greutățile pentru relația cu apa la 4°, deoarece acest lucru nu are ca rezultat o modificare a compresiei, ci facem o corecție pentru greutatea în aer.
Oud. Greutatea fonelor
•/.greutate (|bf)
Oud. greutate °F) reglată pentru cântărire în aer
Compresie la 60 ° F, conform Fones (Formula I)

0	100001000000.000
36	9470947063.549
38	9434943473.646
40	9396939673.716
42	9356935683.761
44	9314931483.778
46	9270927093.770
48	9228922893.778
50	9184918503.761
52	9135913613.683
54	9090909113.641
56	9047904823.624
100	7938794050.000

Cea mai mare eroare la compresie, în funcție de eroarea în determinarea bătăilor. greutatea amestecurilor, = 0,022, acea parte a acesteia, care

depinde de eroarea în procente, nu mai mult de 0,006; ci partea care este determinata de eroarea din ud. greutatea alcoolului anhidru, este relativ foarte mare.
Este evident că în limitele acurateței observațiilor peste bătăi. Aceste observații arată destul de clar că cea mai mare compresie corespunde cu 46°/0, dar, presupunând că această compresie este 3,778 și amintindu-ne că eroarea de compresie poate ajunge și chiar depăși 0,06, putem crede că toate numerele de la 3,72 corespund cea mai mare valoare pe care o căutăm, iar atunci limita celei mai mari valori va fi de la 40 la 51 ° / 0. O astfel de limită este atât de largă încât nu permite să trageți o concluzie pozitivă despre cea mai mare compresie.
Pentru a aprecia mai pozitiv compoziția alcoolului, care reprezintă cea mai mare compresie, este necesar: 1) să se reducă eroarea în determinarea bătăii. atata greutate cat permit mijloacele noastre; 2) obțineți încredere în alcoolul anhidru, determinați-i bătăile. greutatea cu posibilă minuțiozitate și explicați diferențele observate în ea; 3) pentru a determina compresia la diferite temperaturi, pentru

a afla dacă poziția punctului de cea mai mare compresie se modifică cu temperatura sau rămâne constantă și 4) pentru a determina compoziția alcoolului Gilpin normal, astfel încât să se poată compara valorile cu cele ale lui Gilpin și folosesc datele sale, unice prin vastitatea lor. Acestea sunt sarcinile pe care le-am avut în vedere când am întreprins studiul de față. Munca mea, care m-a costat un an și jumătate, a fost cauzată de dorința de a elimina dubiile în datele existente, a căror analiză le-am dedicat o parte din acest capitol. Rudberg și Kopp, în formularea concluziilor lor despre compresie, nu au acordat atenție determinării erorilor inerente observațiilor care stau la baza concluziilor lor.

Capitolul doi
PRIVIND DETERMINAREA GREUTĂȚILOR SPECIFICE DE LICHIDE
Dintre cele două metode principale (cu ajutorul scalelor, ca instrument de măsură cel mai avansat) pentru determinarea cu precizie a bătăilor. greutatea lichidelor - una, și anume metoda hidrostatică, este de puțin folos pentru studiul majorității lichidelor, deoarece multe dintre ele își schimbă semnificativ ritmul. greutate, de la atingerea cu o masă mare de aer. Cântărirea hidrostatică prezintă, în plus, multe dezavantaje practice: a) scăderea sensibilității balanțelor, a căror vibrație este împiedicată de vâscozitatea lichidelor; b) necesitatea de a avea o cantitate destul de mare de lichid; c) necesitatea de a avea atașate la balanță dispozitive speciale pentru efectuarea unei astfel de cântăriri; d) încetinirea determinării, datorită faptului că trebuie să monitorizeze în același timp atât fluctuația echilibrului, cât și modificarea temperaturii lichidului, precum și e) dificultatea de a corecta pentru umezire și pentru volumul de lichid. părul sau sârma cu care se atașează corpul scufundat în lichid.
Aceste motive îi obligă pe majoritatea cercetătorilor să apeleze la un mod diferit de a determina bătăile. greutăți - la metoda fiolelor. Această metodă, care este cel mai des folosită, este, desigur, cea mai naturală dintre toate metodele, deoarece arată direct raportul dintre greutățile diferitelor lichide luate în volume egale. Principalele sale beneficii sunt: a) posibilitatea de a bea o cantitate mică de lichid; b) posibilitatea eliminării influenţei unor cantităţi mari de aer; c) împărțirea muncii în două

metode separate schenno - determinarea volumului la o anumită temperatură și determinarea greutății, ceea ce accelerează semnificativ cursul determinării precise; d) capacitatea de a lucra la balanțe obișnuite cu toată sensibilitatea lor normală.
În mâinile lui Regnault 1, această metodă a obținut cea mai mare precizie. Dar metodele lui Regnault au încă multe deficiențe practice importante, asupra cărora mă voi opri pentru a arăta necesitatea unei schimbări a metodelor de definire. Determinările pe instrumentul Regnault2 trebuie făcute într-o baie la o temperatură foarte constantă, de exemplu, în topirea gheții; deoarece temperatura lichidului nu poate fi determinată în interiorul instrumentului. Definițiile în topirea gheții, desigur, dau rezultate foarte precise, care pot fi văzute, de exemplu, dintr-o comparație a diferitelor definiții ale bătăii. greutatea mercurului;3 dar este adesea necesar să se determine bătaia. greutatea la alte temperaturi și odată cu utilizarea gheții, se nasc dificultăți de un tip cu totul special în multe privințe. Deci, de

exemplu, după ce lichidul atinge o temperatură de 0°, nivelul acestuia trebuie setat la linie, ceea ce impune observatorului să se apropie și să atingă dispozitivul, iar acest lucru crește mai mult sau mai puțin temperatura straturilor superioare ale lichidului. . Mai important, însă, este inconvenientul că, după setarea nivelului, trebuie să așteptați până când lichidul ajunge la temperatura aerului din jur pentru a putea cântări. Acest lucru poate duce la erori dacă avem de-a face cu un lichid care se dilată puternic și se evaporă ușor, care este majoritatea compușilor organici lichizi, deoarece de la o creștere a volumului lichidului încălzit și a aerului, presiunea acestuia din urmă sub dopul de plută. crește semnificativ, astfel încât dopul este aruncat în sus dacă este bine măcinat .

1 Regnault. Ann. cap. fiz., 9t nr.3, 338.

2 Acest dispozitiv este format dintr-o bilă de sticlă (sau un cilindru, etanșat în partea de jos), echipată în partea de sus cu un tub de păr cu o linie care indică volumul de lichid. Deasupra acestui tub este lipit un tub mai larg, care este închis cu un dop.

3 Regnault. Relații des experiențe. .. 1, 158. - N eum ann. Ueber das Maximum der Dichtigkeit beim Meerwasser. München, 1861, p. 47.

Prin urmare, este necesar să lăsați dopul închis, iar acest lucru implică o pierdere de vapori. Pentru a reduce acest neajuns, uneori părții superioare a aparatului (de deasupra liniei) i se acordă dimensiuni mari, dar acest lucru implică un alt inconvenient, și anume, mare dificultate în curățarea pereților interiori ai acestei părți a aparatului, care trebuie făcută în timp ce aparatul este încă în gheață.

Dacă nu folosiți o baie de gheață, atunci este necesar să aveți băi cu temperaturi constante atunci când utilizați aparatele Regnault. Oricine a lucrat după specificații precise știe că este extrem de dificil să obții temperaturi constante pentru perioade lungi de timp. Este usor sa ai o baie langa care se fac observatii si care mentine temperatura obisnuita cu o precizie de 0,1°C; dar dacă este necesară o baie constantă până la 0,01 °, atunci se nasc dificultăți care sunt greu de depășit. Și pentru definiția exactă a bătăilor. greutăți, prima condiție este o determinare precisă a temperaturii. O schimbare la Io C schimbă bătăile. greutatea alcoolului cu 0,00084, deci 0,1° este 0,000084, iar 0,01° este 0,0000084. Prin urmare, dacă dorim ca eroarea de temperatură să nu depășească această precizie, care se poate realiza cu ușurință prin cântărire, și anume 0,000008, atunci trebuie să garantăm temperaturi de peste 0,01 ° C, dacă avem de-a face cu lichide cu o asemenea expansiune precum alcoolul. Variabilitatea menționată mai sus a temperaturii băii și încetineala transferului de temperatură de la baie la aparat cu o mică diferență de temperaturi ale acestora constituie principalul inconvenient al tuturor acelor metode în care termometrul nu este plasat în interiorul lichidului de determinat. .

Pentru a obține băi constante, am încercat să folosesc vapori de lichide cu punct de fierbere scăzut, similar cu ceea ce am folosit pentru a obține temperaturi constante la determinarea expansiunii lichidelor peste punctul lor de fierbere1, dar astfel de băi sunt foarte convenabile pentru determinări brute, unde o diferență. de 0,5 ° nu este de mare importanță. pentru definiții mai fine, acestea sunt nepotrivite: adesea, în cazul lichidelor pure din punct de vedere

chimic, temperatura băii se modifică cu 0,5° în decurs de 10 minute, ceea ce, pentru

1 Lieb. Ann", 19t4.

Desigur, depinde de schimbarea vitezei curentului de vapori, radiație. V. P. Glukhov a aranjat un mic dispozitiv, pe care, conform caracterului său obligatoriu, l-am folosit și eu la un moment dat. Acest aparat, după părerea mea, este mai practic decât oricare altul pentru menținerea unei anumite temperaturi pentru o perioadă lungă de timp, dacă doar această temperatură este aproape de obișnuit. Acest dispozitiv constă dintr-un inel de alamă gol, cu pereți subțiri, mai mult sau mai puțin înalt, în interior, al cărui interior comunică cu aerul exterior prin două tuburi care stau pe lateral. Inelul este atât de greu sau atât de încărcat cu împușcături încât se scufundă în apa din baie. Orificiul inelului este mai lat decât dispozitivul care este plasat în baie. Acest inel servește și ca agitator, care este necesar pentru ca băile să mențină o temperatură constantă și, în același timp, ușurează menținerea unei temperaturi constante în baie, trebuie doar să fii cu ochii pe termometrul de baie. Dacă cade, cea mai mică cantitate de apă caldă este turnată în interiorul inelului, iar inelul se mișcă în sus și în jos în baie, astfel încât întreaga masă de apă din baie să fie încălzită rapid și uniform în măsura necesară, dacă se adaugă cantitatea potrivită de apă caldă. Aici, cel mai important lucru este transferul rapid al unui mic exces de căldură, care se datorează subțirii pereților metalici ai dispozitivului. Dacă termometrul de baie crește, egalizarea se face prin turnarea apei reci în inel. Acest aparat oferă rezultate foarte satisfăcătoare chiar și cu băi mici, dar necesită multă atenție. Când am folosit-o, am reușit să mențin o temperatură de 20 ° C vara timp de o jumătate de oră sau mai mult, cu o precizie de 0,04, adică cu fluctuații în ambele direcții cu cel mult 0,02 ° C. În orice caz, menținerea temperaturilor constante este o problemă greu de rezolvat, iar la utilizarea aparatelor obișnuite Regnault, dificultatea constă mai ales în faptul că ultimul transfer de căldură are loc foarte lent. Nu se poate judeca după nivel, deoarece cu o diferență de 0,05 ° la instrumentul Regnault, nivelul rămâne constant la ochi mai mult de 5 minute. Unde despre temperatura (cu excepția 0 și 100 °) a lichidului situat

într-un aparat de sticlă, judecat după temperatura băii, în cea mai mare parte nu se poate garanta pentru 0,05 °.

La inconvenientul aparatului Regnault trebuie adaugata si dificultatea de a-l spala si usca, care depinde de faptul ca accesul in interiorul aparatului este dificil din cauza ingustimii orificiului si a lungimii tubului. Pentru clătirea și uscarea instrumentului Regnault, este necesar să se recurgă în mod constant la încălzirea și pomparea aerului, dacă se dorește doar o serie întreagă de determinări.

Pentru a elimina unele dintre neajunsurile sticlelor obișnuite, Geissler, la Bonn, a amenajat un aparat care este utilizat pe scară largă, mai ales în Germania, sub denumirea de picnometru Geissler. Acest dispozitiv face posibilă determinarea bătăilor. greutate la diferite temperaturi, deoarece dă temperatura lichidului în sine, conform indicației unui termometru lipit în dop, care închide

dispozitivul în sine. Pe lângă deschiderea largă în care este introdus un dop cu un termometru, picnometrul Geissler are un tub vertical subțire cu diviziuni, care este blocat cu un capac. Acest dispozitiv este curățat și uscat în mod convenabil, dar cu aceste facilități, are următoarele dezavantaje importante: capacitatea vasului este determinată de poziția dopului, care, pentru toată perfecțiunea lustruirii, nu se potrivește întotdeauna în același poziţie. Măsurând cu apă capacitatea unui picnometru la 0°, am găsit, făcând toate corecțiile, numerele 23.7583, 23.7605, 23.7520 și 23.7518. Al doilea dezavantaj la fel de important al dispozitivului Geissler este că se evaporă întotdeauna lângă un dop larg, deoarece lichidul de sub dop este supus unei presiuni din interior spre exterior datorită înălțimii coloanei de lichid care stă în tubul îngust. De aceea, atunci când se determină lichide care se evaporă ușor, este imposibil să se cântărească cu o precizie mai mare de 2-3 mg - greutatea este în continuă schimbare. Alte deficiențe ale dispozitivului Geissler sunt ușor de eliminat: nu există expansiune în tubul său îngust, ceea ce împiedică determinări precise la temperaturi scăzute. Mai mult, dispozitivul este de obicei realizat dintr-o sticlă atât de subțire și cu un fund concav sau plat (astfel încât dispozitivul să poată sta în picioare), încât capacitatea sa variază în funcție de densitatea lichidului turnat,

O experiență simplă convinge de acest lucru. De aceea cu aparatul Geissler pentru lichide, cea mai grea apa, iese ud. greutatea este mai potrivită, iar pentru cele mai ușoare lichide - o bătaie mai mică. greutate.

Experiență în 1858-1859. diferite dispozitive pentru determinarea precisă a bătăilor. greutatea lichidelor, am ajuns la concluzia cu privire la necesitatea unui nou dispozitiv, a cărui implementare a fost întreprinsă de celebrul domnul Geissler, la Bonn, când am fost acolo în vara anului 1859. Descrierea acestui dispozitiv a fost dată. la acel moment, nu este suficient de complet și, de atunci, au avut loc mici modificări în designul dispozitivului și, prin urmare, consider că este necesar să descriu pe deplin acest dispozitiv, care mi-a servit și pentru studiul propus al soluțiilor de alcool în apă. Consider că este util să împart această descriere a dispozitivului meu în următoarele părți: proiectarea dispozitivului, metode de determinare a valorilor constante, metode de determinare a variabilelor (adică volumul , greutatea și temperatura unui lichid) și metode de calculare a bătăilor. greutatea și cea mai mare eroare inerentă unor astfel de definiții.

Dispozitiv dispozitiv. Figura atașată arată unul dintre numeroasele mele instrumente în forma în care dispozitivul său este cel mai potrivit pentru scopul său - o determinare rapidă și precisă a bătăilor. cântare. Dispozitivul constă dintr-un tub larg de sticlă Ar sigilat în partea de jos. Diametrul său este de la 20 la 30 mm, grosimea peretelui este de aproximativ 1 mm. Un termometru sensibil BCD al dispozitivului Geissler este lipit în partea superioară a acestui tub (aceasta este principala dificultate în realizarea unor astfel de dispozitive), adică constând dintr-un tub de sticlă în care există o scară desenată pe sticlă lăptoasă și un termometric. tub. Partea superioară a scalei este lipită de partea superioară a tubului termometrului pentru a face poziția relativă a celor două părți

neschimbată. Capătul superior al lui D este sigilat (la instrumentele vechi, era pus un capac, ca la multe termometre Geissler) pentru a elimina orice modificare din interiorul tubului CD. Două tuburi EF și GH pre-calibrate și separate sunt lipite la partea superioară a tubului A. Una dintre ele este blocată cu un dop lung și subțire care intră în prelungirea capătului superior, în timp ce celălalt are un ovoid în vârf.

dop lat (gol în interior),
este ușor să curățați cavitatea internă a acestuia
extensie nouă, blocabilă pentru a permite extinderea. În unele dispozitive, astfel de extensii ovoide se aflau în partea superioară a ambelor tuburi.
Iată principalele caracteristici ale dispozitivului. Să ne oprim asupra unor detalii.
Termometrul lipit face posibilă determinarea temperaturii lichidului în orice moment, elimină posibilitatea de evaporare în apropierea punctului de introducere și rămâne la locul său tot timpul. Rezervorul cilindric al termometrului B este realizat cât mai lung posibil, astfel încât termometrul să fie sensibil la mici schimbări de temperatură, deoarece aceasta mărește suprafața de transfer de căldură a. Lungimea rezervorului este de obicei egală cu | lungimea tubului A; în niciun instrument nu este de cel puțin 3 ori lungimea tubului A. Scara termometrului instrumentelor mele este de obicei împărțită în cincimi dintr-un termometru Celsius și merge de la 0 la 31-36 ° C. În unele termometre, diviziunile se fac la -j0 °; în aparatele concepute pentru cele mai ridicate temperaturi (100 ° C),
scara este împărțită în
jumătate de grade, pentru că la temperaturi peste 40 ° există puțin capacitatea de a menține o temperatură constantă cu o precizie de

mai mult de 0,1°, iar această fracție poate fi determinată clar chiar și atunci când se împarte numai la grade întregi. Lungimea scalei în instrumente alocate pentru temperaturi de la 0 la 35 °, de la HO la 150 mm, prin urmare, pentru fiecare grad există cel puțin 2,5 mm, în unele ajunge la 5 mm. Deoarece am luat citiri cu ajutorul unui tub (catetometru), precizia citirilor directe s-a extins la 0,02. În acele cazuri când era necesară o precizie și mai mare, micrometrul catetometrului a măsurat mai întâi lungimea Io, iar în timpul observării distanța părții superioare a coloanei de mercur (și anume, până la înălțimile meniscului, sub linia superioară a meniscului) de la prima diviziune cea mai apropiată a fost determinată cu același micrometru. Deoarece micrometrul catetometrului meu (fabricat de Perrault la Paris) dă o fracțiune de milimetru și ochiul distinge clar 0,01 mm prin tub, cu această modificare eroarea de temperatură în timpul citirii nu poate fi considerată mai mare de 0,008 ° C.
Diametrul orificiilor din tuburile capilare EF și GH variază de la instrument la instrument, în funcție de cerințele instrumentului. Acest diametru nu depășește 1,7 mm în niciunul dintre instrumentele mele (de obicei aproximativ un milimetru, dar în unele nu este mai mare de 0,6 mm). Un diametru mic îngreunează (încetinește) umplerea și spălarea, ceea ce dăunează uneori nu numai vitezei de lucru, ci și acurateței

rezultatelor. De aceea prefer sa dau tuburilor un diametru de aproximativ 1 mm. Tuburile mai late pot fi utilizate numai atunci când se observă nivelul lichidului în tuburile cu o lunetă bună, altfel se va strecura o eroare în raportarea volumelor, mai mare decât în determinarea greutății. Trebuie remarcat faptul că dificultatea de a măsura cu precizie înălțimea meniscului nu permite determinarea rapidă a înălțimii coloanei de lichid din tub cu o precizie mai mare de până la 0,1 mm, chiar și atunci când se folosește un tub de mărire. Pentru un stâlp cu o înălțime de 0,2 mm, puteți vira chiar și atunci când raportați cu un simplu ochi, dacă pe tub sunt doar diviziuni în milimetri. O coloană de apă, de 1 mm în diametru și 0,1 mm înălțime, cântărește mai puțin de 0,0001 g, adică.

cu un diametru de 1 mm, eroarea de volum nu va depăși sensibilitatea obișnuită a unui echilibru bun.
Chiar dacă diametrul orificiului tubului este = 1,5 mm, determinarea înălțimii cu o precizie de 0,1 mm poate fi considerată destul de bună folosind balanțe obișnuite, deoarece o astfel de coloană de apă cântărește doar 0,00017 g. (Dacă observațiile sunt realizate fără ajutorul unui tub, apoi tuburi mai înguste). Lungimea fiecărei diviziuni pe tuburi este de obicei de 1 mm, iar apoi numărul de diviziuni este de aproximativ 30 sau 40. La unele instrumente, diviziunile sunt mai îndepărtate și numărul lor este mai mic. În cele mai multe cazuri, numărarea diviziunilor vine de jos, iar dacă ambele tuburi sunt separate, atunci pe un tub, numărarea diviziunilor servește ca o continuare a numărării diviziunilor celuilalt tub. Deci, pe unul - de la 0 la 30, pe celălalt - de la 30 la 60. Acest lucru se face pentru a nu amesteca părțile laterale. Înainte de lipire și tăiere în bucăți, tubul divizat trebuie măsurat cu mercur pentru a determina capacitatea unei diviziuni. Abia după această măsurătoare, tuburile sunt tăiate și lipite de dispozitiv. Utilizarea tuburilor cu o singură caracteristică face foarte dificilă determinarea bătăilor. greutate, și devine mai puțin precis, deoarece atunci, chiar înainte de mustrare, este necesar să îndepărtați lichidul exact la linie, iar acest lucru nu este întotdeauna posibil imediat și, în orice caz, nu poate fi complet precis. De aceea citesc volumul lichidului, fără a-mi face griji să-l aduc la un anumit nivel, atâta timp cât meniscul este între diviziuni.
O comoditate foarte mare în utilizarea dispozitivului descris este două tuburi lipite. Când ambele sunt deschise, este ușor să umpleți, clătiți, goliți și uscați dispozitivul, așa cum se va discuta mai târziu. Trebuie remarcat faptul că, după umplerea dispozitivului cu lichidul studiat, în multe cazuri este foarte convenabil să procedați astfel: înclinați dispozitivul spre tubul GH până când lichidul umple întreg tubul și apoi conectați acest tub cu un dop. , care, desigur, trebuie să fie bine măcinate și nu ar trebui, desigur, să lase o bula de aer deasupra dopului. Plug conic subtire pentru-5 D. I. Mendeleev

blocarea tubului de păr poate fi șlefuită și blocată atât de precis încât este imposibil să se descopere vreo diferență de poziție a dopului prin cântărirea cea mai atentă. Când opritorul este introdus, dispozitivul poate fi plasat în orice poziție. Evaporarea aproximativă a unui dop atât de subțire și lung, așa cum este atașat acestui tub,

chiar și pentru două zile cu alcool anhidru, nu este mai mare de 0,0016, astfel încât în jumătate de oră necesară pentru a finaliza întreaga determinare, poate fi considerată nesemnificativă. Acest lucru depinde, desigur, de faptul că presiunea deasupra dopului va fi mai mică decât presiunea atmosferică în poziția verticală a dispozitivului dacă nivelul din celălalt cot este mai mic de . capătul dopului din tubul GH. Dar dacă presiunea din tubul EF este mai mare decât presiunea atmosferică, atunci evaporarea în jurul dopului H este mult îmbunătățită. O astfel de condiție este experimentată atunci când ritmul este determinat. greutate la temperaturi scăzute, de exemplu la 0°. Când dispozitivul este scos din gheață, lichidul se încălzește, se dilată, se ridică în bila F, atinge un nivel mai înalt decât în tubul GH, iar aerul din bila F se îngroașă și apasă. Apoi, lângă H, are loc o evaporare semnificativă (până la 0,0018 g într-un sfert de oră) a lichidului. În acest ultim caz, precum și la determinarea lichidelor foarte ușor volatile, trebuie procedat astfel: înainte de a începe determinarea, când temperatura lichidului și a aparatului este deja aproape de cea dorită, trebuie să închideți dopul. H astfel încât să rămână uscat și să fie aer sub el. Când lichidul se instalează într-un loc permanent în tubul GH, poziția meniscului trebuie determinată în el și apoi trebuie determinată și poziția meniscului în tubul EF. Dacă acum lichidul începe să se încălzească, acesta va comprima aerul atât în tubul GH, cât și în tubul EF, dar pe măsură ce este mai mult aer în acesta din urmă, atunci lichidul în expansiune va intra în bila F și nu va ajunge la plută H. Dacă deschideți dopul F, atunci presiunea gazelor din dispozitiv va fi egală cu cea atmosferică și în orice moment nu va exista lichid în apropierea dopului H, ci doar aer, prin urmare nu va exista evaporare. Dacă este necesar să se facă determinări la temperaturi foarte scăzute,

atunci volumul unei bile mici F nu este suficient pentru a conține întregul lichid în expansiune (când este încălzit de la temperatura de determinare a volumului la temperatura de cântărire), atunci este necesar să se facă aceeași bilă sub dopul H, așa cum se face cu unele dintre dispozitivele mele.1 Dacă nu există GH pe diviziunile tubului, atunci pentru a reduce evaporarea în apropierea dopului H, dispozitivul, după ce l-a scos din gheață, ar trebui plasat într-o astfel de poziție încât H să fie mult mai mare decât F. prin care presiunea şi evaporarea, sub H, scad

Pentru a completa descrierea dispozitivului, trebuie spus că sticla trebuie să fie de cea mai bună selecție, adică. nu higroscopice și, bineînțeles, curate, astfel încât să fie ușor de văzut bule de aer, picături de umezeală etc. dopurile trebuie lipite pe toate părțile pentru ca praful să nu se lipească de ele. În cele din urmă, extensia F ar trebui să aibă formă de ou, astfel încât lichidul să se scurgă ușor și astfel încât să fie convenabil să curățați pereții interiori cu o rolă de hârtie,

Toate aceste condiții sunt foarte bine îndeplinite de domnul Geissder la Bonn și de fratele său, Geissler la Berlin, care, în timpul șederii sale la Sankt Petersburg, anul acesta, mi-au aranjat și mai multe instrumente cu toată perfecțiunea dorită.

Determinarea valorilor constante pentru fiecare dispozitiv. Deoarece pentru a determina valorile constante ale fiecărui instrument, este necesar să se efectueze cântăriri și să se facă corecții în acestea

pentru pierderea de aer, studiul fiecărui instrument a trebuit să înceapă cu determinarea volumului exterior al întregului instrument. Pentru claritate, vom numi această valoare deplasarea aerului a unui dispozitiv * complet. Pentru a-l determina, în interiorul aparatului a fost turnată apă până când dispozitivul a încetat să plutească la suprafața apei și a început să se scufunde. O astfel de determinare, cu o precizie de până la 1 crr, se efectuează foarte rapid și oferă valori care sunt aproape aceleași * cu o precizie de 0,01 g. Nu este necesară o precizie mai mare pentru

1 Nu trebuie să înlocuiți două extensii mici cu una mare, deoarece ștergerea unei extensii mari este incomod.

X*

o astfel de definiție, deoarece o diferență de 1 cg în greutate corespunde unei diferențe de volum pe metru cub. cm, iar greutatea - cu. cm de aer la, cântăririle obișnuite sunt mult mai puțin sensibile decât cântarele obișnuite. Presupunând că atunci când cântărim putem determina chiar și 0,00005, atunci o astfel de definiție a deplasării aerului va fi destul de suficientă, deoarece această greutate corespunde unui cub. vezi aerul.

De îndată ce am ajuns în punctul în care dispozitivul cu apă începe să se scufunde complet, atunci trebuie să observăm temperatura apei - să o numim ¿ - trebuie să scoatem dispozitivul din apă, să-l ștergem și să-l cântărim. Să numim prin px greutatea adevărată (adică, corectată pentru cântărirea în aer) a dispozitivului, aceasta este egală cu greutatea apei deplasate, iar deplasarea aerului a dispozitivului este egală cu greutatea p ± împărțită la . pe ritm greutatea apei la o temperatură pe care o găsim din tabele. Pentru definire. în greutate în aer p de greutate în spațiu fără aer ρλ, aici putem folosi direct formula p1 = p-|-

0,0012 [p— , unde n este bătut. greutatea greutăților utilizate pentru cântărire

niya. Această formulă este perfect precisă cu 0,01 g pentru orice dispozitiv al cărui volum nu depășește 100 de metri cubi. cm, dacă apa și aerul au o temperatură obișnuită. Deci, de exemplu, pentru a determina deplasarea aerului dispozitivului F,1, acesta a fost umplut cu apă, închis ermetic cu dopurile sale și scufundat în apă. Când a încetat să înoate și a început să se scufunde, atunci temperatura a fost de 17,2° pe termometru, temperatura adevărată este de 17,0°; greutatea aparentă a aparatului cu apă a fost de = 46,54 g, cea adevărată a fost de 46,59, iar deplasarea aerului = = 46,64 cu. cm. Deplasarea aerului se modifică atât de puțin cu temperatura, iar temperaturile de cântărire sunt atât de apropiate între ele încât, departe în limitele erorilor de observare, deplasarea aerului poate fi luată ca valoare constantă.

1 Conform denumirii utilizate în paginile următoare.

La fiecare cântărire a unui dispozitiv umplut, aerul rămâne în interiorul acestuia deasupra meniscului și, prin urmare, deplasarea aerului la fiecare cântărire este egală cu deplasarea aerului unui dispozitiv plin fără volumul de aer rămas în dispozitiv. Pentru a putea determina această ultimă valoare, trebuie să se cunoască: capacitatea întregului dispozitiv, adică complet umplut, până la dopuri, și volumul

de lichid conținut efectiv în dispozitiv în momentul cântăririi, sau, în cu alte cuvinte, trebuie să cunoaștem deplasarea aerului unui dispozitiv gol și volumul de lichid aflat în acesta. Numărul de centimetri cubi de aer deplasați în timpul fiecărei cântăriri este egal cu suma ultimelor două valori. Deci, de fapt, am determinat această valoare de fiecare dată. În consecință, trebuie să știu deplasarea aerului unui instrument gol. Pentru a-l determina, trebuie să cunoașteți greutatea absolută a dispozitivului și greutatea acestuia umplută până la vârf cu apă. Diferența dintre cele două cântăriri va arăta greutatea apei care umple complet aparatul și, în consecință, întreaga capacitate a vasului. Deplasarea aerului unui instrument plin minus această capacitate va da deplasarea aerului unui instrument gol. Pentru a determina greutatea reală a dispozitivului s-a folosit metoda descrisă mai jos; pentru aceeași determinare preliminară este suficientă o simplă cântărire a unui instrument uscat, cu o precizie de până la 1 cg. Să numim această greutate R. Dispozitivul este complet umplut cu apă, astupat cu dopuri, astfel încât să nu rămână o singură bulă de aer și cântărit cu aceeași precizie. Obținem greutatea P. P - p va arăta greutatea aparentă a apei conținute în dispozitiv; corect v pentru cântărirea în aer, aplicând eA(P - p - P   Greutatea adevărată rezultată împărțită la
bate greutatea apei la temperatura de observatie va da volumul ocupat de apa, adica capacitatea unui vas plin. Deci, de exemplu, dispozitivul F menționat mai sus cântărește 29,60 gol în aer, umplut complet cu apă având o temperatură de 17,2 °, cântărește 60,48 g,

1 Sensul a fost explicat anterior și va fi tratat la rubrica specială a corecțiilor de greutate.

deci, greutatea apei = 30,88 g, ceea ce corespunde capacitatii totale a vasului 30,92 cu. cm.De aici deducem că deplasarea aerului unui aparat gol = 46,64 - 30,92 = 15,72 metri cubi. cm.

Această valoare poate fi luată ca o constantă din motivele de mai sus. Când aceste valori sunt cunoscute, atunci trebuie să începem să determinăm corecțiile pentru citirile termometrului. Pentru a face acest lucru, compar citirile acestuia cu citirile unui termometru normal conform metodei care va fi dată mai târziu. Este de la sine înțeles că, din când în când, poziția de 0° ar trebui determinată pentru fiecare instrument pentru a aprecia temperatura reală a lichidului din instrument din citirile termometrului. Trebuie remarcat faptul că la instrumentele echipate cu un termometru care indică temperatura de la 0 la 35° (mai ales dacă nu există o bilă goală în partea superioară a tubului termometric), poziția 0° se schimbă foarte lent și nu atinge valori mai mare de 0,2°. În timp, poziția 0°* devine aproape permanentă.

Pentru toate determinările făcute cu fiecare instrument, este necesar să se cunoască exact greutatea reală a instrumentului. Îi determin valoarea pentru fiecare dispozitiv de mai multe ori și o verific din când în când. Pentru același instrument, niciodată (chiar și timp de 4 ani) determinări diferite nu s-au diferențiat cu mai mult de 0,0002, adică printr-o eroare de cântărire, care arată neglijabilitatea modificărilor care apar cu greutatea instrumentului. Este de la sine înțeles că pentru acestea, ca și pentru toate celelalte cântăriri, instrumentul trebuie să fie bine uscat în interior și în exterior. Spălările succesive cu apă (uneori cu alcalii și acizi), alcool și eter

constituie cele mai bune mijloace de uscare. După ce am determinat greutatea aparentă a dispozitivului, o putem traduce cu ușurință în cea adevărată, cunoscând deplasarea în aer a unui dispozitiv gol, deplasarea în aer a greutăților și greutatea de 1 cu. vezi aerul. Metoda de corecție pentru cântărirea în aer este descrisă mai jos. De exemplu, citez determinările făcute cu aparatul A: în 1859, greutatea aparentă a aparatului era = 27,5407, greutatea de 1 cu. cm de aer a fost = 0,001194, prin urmare, greutatea adevărată = 27,5545, deoarece

că deplasarea în aer a aparatului gol = 14,90, iar deplasarea în aer a greutăților = 3,29. A doua determinare cu același aparat a fost făcută în martie 1860; greutatea aparentă a fost = 27,5405, greutatea adevărată = 27,5544, deoarece greutatea de 1 cu. cm de aer a fost = 0,001201. A treia hotărâre a fost făcută în aprilie 1863; greutatea aparentă a fost = 27,5401, greutatea adevărată = 27,5546, deoarece greutatea de 1 cu. cm de aer a fost = 0,001233. Alte exemple sunt de prisos.

Determinarea greutății reale a dispozitivului este urmată de determinarea capacității acestuia.

În acest sens, trebuie să distingem între capacitatea dispozitivului până la o anumită diviziune (mai ales până la vârf) și capacitatea fiecărei diviziuni a tubului. Prima se modifică cu temperatura, iar a doua poate fi considerată neschimbată în limitele preciziei cântăririi. Volumul de lichid plasat în vas a fost determinat de fiecare dată prin expresie

$$V + ta \pm nb, \quad \text{(XVI)}$$

unde V înseamnă capacitatea vasului până la o anumită linie la 0 °, t este temperatura de observare, a este modificarea volumului V pentru fiecare grad C, n este suma numărului de diviziuni ale tubului de mai sus (atunci -] -) sau sub (apoi -) acea linie, până la care s-a măsurat volumul Vì și, în final, b înseamnă capacitatea fiecărei diviziuni a tubului. Prin urmare, pentru a determina volumul, este necesar să aveți valori constante ale V, a și b,

Valoarea ft, adică capacitatea fiecărei diviziuni, este ușor de determinat dacă se aleg tuburi cilindrice și acestea (după ce diviziunile sunt gravate pe ele) sunt calibrate cu mercur înainte de lipire și apoi lipite pe vas. Cunoscând greutatea p a unei picături de mercur, care ocupă o lungime de I cm, * 1 și

1 Am făcut această determinare așezând tubul destul de orizontal pe un suport special (pentru ca o picătură de mercur să nu scape în timpul mustrării făcute pe marginile acestuia), cu ajutorul unui microscop deplasând microfonul
1
șurub rometric, cu o tură = - mm și cu un cerc împărțit la 250

luând lungimea m (în centimetri) a fiecărei diviziuni, putem găsi cu ușurință capacitatea fiecărei diviziuni; este egal cu -p unde un înseamnă ud. greutatea mercurului la temperatura de observare. La 0° d = 13,596, la 10° = 13,572, la 20° = 13,547 (în general, pentru temperatura obișnuită aproximativ 13,596 - 0,0024 Z).

Determinarea exactă a valorii lui b devine foarte dificilă în practică dacă tuburile sunt deja lipite pe dispozitiv și nu sunt calibrate în

prealabil, chiar dacă sunt considerate a fi complet cilindrice.

Dificultatea constă în faptul că atunci este imposibil să luați o picătură lungă de mercur și este foarte incomod să faceți o determinare exactă a lungimii picăturii după ce tubul este fixat orizontal. Însăși întărirea tubului măsurat în poziție orizontală devine atunci foarte dificilă. În acest ultim scop, trebuie să se recurgă la suportul unui dispozitiv special și să se determine orizontalitatea prin imobilitatea căderii. După încercări îndelungate, uneori este posibil să se țină picătura prin blocarea imobilă a ambelor tuburi sau a celui în care determinarea se face prin intermediul dopurilor. Ceea ce urmează este complet similar cu definiția conform primei metode. Când tuburile sunt deja lipite, atunci determinarea capacității fiecărei diviziuni se poate face în felul următor, deși mai puțin precis, dar mai ușor. Aparatul trebuie uscat complet, cântărit, pus în gheață care se topește (pentru ca temperatura să fie constantă), unul dintre tuburi trebuie blocat, iar o picătură de apă trebuie introdusă cu grijă în celălalt cu o pipetă subțire, astfel încât capătul cade pe partea divizată a tubului. Acest lucru se poate realiza prin deschiderea ușoară a tubului închis sau prin atingerea mai întâi ușor a dispozitivului și apoi lăsarea acestuia să se răcească. Reușește după mai multe încercări; apoi excesul de apă trebuie îndepărtat de sus, de la distanță, cu ajutorul unei țevi (pentru a evita încălzirea la apropiere), determinați numărul de diviziuni ocupate de o coloană de apă, apoi deschideți tubul și piesele. Acest aparat a fost făcut pentru mine de Salleron în 1859 pentru studiile mele capilare.

lăsați apa să cadă în aparat, care apoi trebuie cântărit împreună cu apa. Diferența va arăta greutatea apei și, prin urmare, volumul unui anumit număr de diviziuni și fiecare diviziune.

La primele instrumente pe care le-am folosit, acestea erau echipate cu o singură caracteristică; era necesar să se determine capacitatea fiecărui milimetru din lungimea tubului și, la fiecare determinare, să o seteze vertical. Acest lucru a prezentat atât un inconvenient, cât și inexactități. Toate aparatele de ultima generatie sunt echipate cu tuburi, pre-calibrate si cu diviziuni.

Pentru a determina volumul unui vas, V, cel mai bine este să luați ca atare volum capacitatea vasului până la ambele linii superioare, dacă ambele tuburi au diviziuni, deoarece cel mai adesea nivelul lichidului este aproape de diviziunea superioară. Apoi, evident, cantitatea a va intra cu semnul minus. Pentru a determina valoarea lui V, adică capacitatea vasului la 0 ° față de linia superioară, vasul trebuie umplut cu apă, răcit la 0 ° și cântărit. Pentru aceste determinări s-a preparat apă distilată cu toate precauţiile posibile, s-a colectat într-un balon din sticlă refractară, unde s-a fiert apoi timp de 20 de minute, conţinând aer în soluţie. Apa care conține aer are o sp. mai mare. greutate decât apa pură, iar această diferență se extinde până la 0,00003(?). O astfel de apă ar trebui să umple dispozitivul și, în plus, să nu permită apei să absoarbă aer. Acest lucru se poate realiza cu ușurință prin scufundarea în apă a unuia dintre tuburile dispozitivului, aspirarea aerului prin celălalt tub (prin intermediul unui tub de cauciuc) și, în același timp, modificarea înclinării dispozitivului către orizont, astfel încât turnarea apa se adună sub suprafața apei deja în vas. Apa trebuie răcită la 0° înainte de a umple vasul pentru a accelera răcirea apei din aparat. Când dispozitivul este

umplut cu apă, acesta trebuie plasat în gheață care se topește sau, chiar mai bine, în zăpadă, iar când apa atinge o temperatură de 0 °, îndepărtați excesul de apă cu o pipetă și hârtie, astfel încât nivelul apei să fie ușor. deasupra liniei superioare. Apoi dispozitivul este complet înconjurat de gheață sau

zăpadă, lăsând doar acea parte a tubului în care se află meniscul. Apoi, poziția meniscului trebuie observată cu o țeavă, iar dacă nu se schimbă timp de o jumătate de oră, atunci apa a luat o temperatură de 0 °. Apoi îndepărtați cu grijă excesul de apă cu hârtie pentru a conduce, dacă este posibil, meniscul spre linia superioară. Când acest lucru a fost realizat, tubul deschis trebuie să fie închis și trebuie să se determine pe ce diviziune se află partea inferioară a meniscului și, de asemenea, să se determine înălțimea acestuia. Volumul ocupat de apă, = V - b^n - ^ - q ^, unde V este volumul la linia superioară, b este capacitatea unei diviziuni (trebuie cunoscută anterior), n este numărul de diviziuni din diviziunea superioară până la punctul inferior al meniscului id - înălțimea meniscului, exprimată în fracțiuni din lungimea diviziunii (este foarte convenabil dacă lungimea diviziunii este de 1 mm, iar înălțimea meniscului este determinată de un catetometru cu o scară milimetrică). Acest volum V - b^n, - în același timp

este egal cu greutatea reală d a apei împărțită la 0,99988 (gravitatea specifică a apei la 0°) sau înmulțită cu 1,00012.

V - b(n - ^q} = p. 1,00012, prin urmare:

V \u003d P- 1,00012 + ó (n - y g). (XVII)

Pentru a determina greutatea reală a apei, dispozitivul este scos din gheață sau zăpadă, scufundat în apă caldă, din când în când se deschide un dop (pentru ca presiunea din interiorul dispozitivului să nu crească din cauza expansiunii apei și aerului).), unde este lăsat până când dispozitivul acceptă temperatura aerului. Apoi dispozitivul este șters și cântărit. Astfel, există o greutate aparentă a aparatului cu apă p.

p=p^e(c^v-^_r, (XVIII)

unde P este greutatea adevărată a apei, p este greutatea aparentă observată; e - greutate de 1 cu. cm de aer la cântărire (pentru definirea acestuia, vezi mai jos); c - deplasarea aerului a unui vas gol (cunoscut anterior); v este volumul ocupat de apă în timpul cântăririi;

_ o
£ --- deplasarea aerului a greutăților; g este greutatea reală a vasului gol.

, Pentru a determina v este suficient în precizia observației (deoarece V BXQRWT este înmulțit cu e în formulă) pentru a determina valoarea , unde d înseamnă ud. greutatea apei la temperatura de cântărire. Astfel, P este calculat preliminar, iar apoi V este calculat folosind formulele (XVII) și (XVIII). De exemplu (aleg exemplul cel mai complicat): aparat F cu două tuburi divizate, poziția părților inferioare ale meniscului este următoarea: 19,7 în tubul care are diviziunea 20 în partea de sus, iar în celălalt tub, care are diviziunea 50 în partea de sus, partea inferioară a meniscului la diviziunea 47.8:

n \u003d 20-19,7 + 50 - 47,8 \u003d 0,3 + 2,2 \u003d 2,5.
Înălțimea meniscului în primul tub este de 0,3 diviziuni, iar în celălalt tub de 0-4 diviziuni; deci q este 0,7 diviziuni. Deoarece capacitatea fiecărei diviziuni \u003d 0,00204, atunci b (n - -t ή \u003d 0,00204 (2,5 - 0,2) \u003d 0,0047.
Greutatea aparentă a dispozitivului în aer este p = 58,0718, greutatea aerului este e = 0,001185, greutatea reală a vasului gol este 29,6112, temperatura de cântărire este de 18,0° și, prin urmare, greutatea reală P = p4 0,001185 (15,724 28,50 - 7,02) - 29,6112 = 28,5047.
Prin urmare, volumul la 0 ° la diviziunile 20 și 50
V = 28,5047. 1,00012 4 0,0047 = 28,5128.
Acum rămâne de determinat magnitudinea modificării capacității dispozitivului pentru fiecare grad Celsius, adică valoarea lui '^.
Determinările precise nu pot fi ghidate de coeficientul de dilatare a sticlei cunoscut anterior, deoarece acest coeficient este variabil. În dispozitivele mele, coeficientul de expansiune a ieșit ceva mai puțin decât de obicei, care ar trebui să fie de aproximativ 0,000026 pentru sticla de sodiu obișnuită, din care sunt fabricate dispozitivele mele. Pe dispozitivele mele ies numere de la 0,000022 la 0,000025.

Determinarea cantității în cauză nu s-a putut face prin intermediul mercurului, deoarece astfel de determinări necesită fierberea mercurului în aparat, iar acest lucru este imposibil aici datorită faptului că termometrul este destinat doar temperaturilor scăzute și datorită faptul că acest valoros aparat sparge cu ușurință când este încălzit puternic.
Prin urmare, rămâne un mijloc de a determina modificarea volumului cu temperatura cu ajutorul apei. Astfel de definiții ar fi nu numai cele mai convenabile, ci și suficient de precise, dacă am fi la fel de conștienți de expansiunea apei ca și de expansiunea mercurului; 1, din păcate, indicațiile pe acest subiect sunt foarte diferite în comparație cu acuratețea posibilă pentru noi. timp. Din cele mai bune observații a trebuit să fac o alegere. Am adoptat tabelul lui Kopp în definițiile mele și anume:
Temperatura _ greutatea apei, luarea apei
Celsius la 4° Celsius la 4° VA
unitate unitate
0° 0,9998816°0,99903
10.99993170.99887 _
20,99997180,99869 _
30.99999190.99851 _
4 1.00000200.99831 _
50,99999210,99810 _
6 0,99997220,99789 _
70,99994230,99766 _
8 0,99989240,99742
9 0,99983250,99717
10 0,99975260,99691
I - 0,99966270,99664
12 0,99956280,99637
13 0,99945290,99608
14 0,99932300,99579
15 0,99918

1 Aceste determinări pentru temperaturi de la 0 la 30°C ar fi chiar mai precise decât cele cu mercur, deoarece în această limită coeficientul de dilatare al apei este mai mic decât cel al mercurului.

Consider că este necesar să remarc că în toate studiile mele fizice și chimice am aderat la aceste valori ale expansiunii apei. Anul trecut am luat cunoștință de articolul lui Miller/ în care, în stabilirea greutății lirei engleze, reduce determinările numerice făcute în raport cu apa, face o alegere, interpolează datele numerice prin metoda celor mai mici pătrate și constată că, pe baza definițiilor cunoscute în prezent, cele mai probabile modificări ale formulei în volumele de apă sunt următoarele (valide până la 25°):
Ig Vt = 32,72 (t - 3,945)2 - 0,215 (t - 3,945)3.
Conform acestei formule, volumele sunt determinate semnificativ diferit de datele Kopp:
Conform formulei lui Miller
Numărul coppullogaritmului temperaturii
4°   1.000000.00000001.00000
14   1.000680.00030891.00071
24   1.́002590.00114261.00263
Nu aș putea prefera derivarea lui Miller pe cea a lui Kopp, deoarece rezultatele primei includ și numerele lui Pierre, ale căror observații, după cum am văzut în mod repetat pentru mine, sunt mai puțin credibile decât numerele lui Kopp. Deoarece eroarea din toate aceste definiții este destul de mare, fără o verificare ulterioară a fost imposibil să se prefere unele numere altora altfel decât să se bazeze pe încrederea în observator. De aceea am păstrat numerele Kopp. Dar după ce am terminat și mi-am verificat rezultatele, ajung la concluzia că datele lui Kopp sunt mai puțin probabile decât ale lui Miller. Din păcate, acum este foarte dificil să se facă corecturi adecvate în întreaga lucrare, dar acestea, totuși, pot fi făcute cu rezultatele, adică fără a relua întreaga lucrare, așa cum voi arăta în scurt timp, iar acum voi prezenta faptele care mi-a arătat că concluzia lui Miller mai de încredere decât Kopp.
1 W. H. Miller. Phil. Trad., 3, 1856.

S-a menționat deja că pentru instrumentele mele, folosind numerele Kopp, s-au obținut factori de expansiune de la 0,000022 la 0,000025. Iată exemple: Dispozitiv D. Capacitate la 0° față de linia superioară 25,5432 cu. cm; capacitatea la 15,17°C a fost determinată din următoarele date: greutatea corectată a apei la n - q = 1,7 diviziuni a fost = 25,5292 g; capacitatea la 28,56° a fost determinată din datele: P = 25,4612 la n ^g = 2,3 diviziuni. Pentru acest dispozitiv, 6, adică capacitatea unei diviziuni \u003d 0,00044 cu. vezi De aici, conform datelor lui Kopp, găsim:
volum la 15,17° = ^^ + 0,0007 = 25,5516;
i.uuu i e
volum la 28,56° = ^||| +0,0010 = 25,5591.
De aici determinăm că o modificare a volumului întregului vas cu 1 ° C
de la 0 la 15° = 0,000554;
de la 15 la 28° = 0,000557.
Și conform acestor date, constatăm că coeficientul de expansiune

de la 0 la 15° = θ'θθθ^54 = 0,0000217;
de la 151 la 28° = ° θθθ5457 = 0,0000218,
cu cea mai mare eroare de 0,0090016.
În același mod, găsim coeficientul de expansiune al altor dispozitive, și anume, pentru dispozitivul C - 0,0000232, pentru dispozitivul E - 0,0000249, pentru dispozitivul H - 0,0000235 etc.
Dacă acum în loc de datele Kopp punem datele Miller, atunci obținem alți coeficienți de expansiune. Dacă, conform datelor lui Kopp, V este volumul de apă la 15°, iar |conform datelor lui Miller, este v -\-m, atunci coeficientul de dilatare va fi:
conform lui Kopp
i-V0;

potrivit lui Miller
P. (y + m)_yOt í-io
Diferența ambelor = Ț-y SAU = y.
După Kopp pri /=15° v = 1,00082, după Miller -4,000854; prin urmare, m = 0,000034 și, prin urmare, pentru 15° coeficientul de dilatare va crește pentru fiecare instrument cu 0,0000023 și apoi va fi mult mai aproape de coeficientul de dilatare a sticlei găsit din expansiunea mercurului.
Totuși, această corecție are exact aceeași semnificație pentru toate datele pe care le-am obținut și, prin urmare, poate fi introdusă direct în rezultate. Voi observa doar acum că datele exacte despre expansiunea apei sunt de o importanță atât de mare pentru multe studii fizice încât este de dorit să existe cât mai curând posibil un studiu mai perfect pe acest subiect decât cele care au fost disponibile până acum. Dacă timpul și circumstanțele îmi permit, mă voi ocupa în curând de acest subiect, care, în ciuda aparentei sale simplități, prezintă dificultăți enorme.
Este mai convenabil să exprimați modificările volumului V cu temperatura prin creșterea întregului volum, și nu cu 1 cm. Pentru a face acest lucru, trebuie să determinați volumul vasului la diferite temperaturi; dacă V este volumul la 0° și V3 este volumul la temperatura Z, atunci
Vt-V
a =------.
t
În limitele de precizie posibile pentru observații de acest fel, valoarea lui a rămâne neschimbată. Diferite definiții ale numărului care variază incorect și, prin urmare, pentru a determina o valoare mai probabilă, trebuie luată media multor definiții. Pentru fiecare dintre instrumente, am determinat valoarea a de cel puțin patru ori și mai ales la t de la 15 la 20 °, deoarece majoritatea determinărilor s-au făcut la aceste temperaturi. Pentru fiecare instrument s-au făcut și determinări la temperaturi de aproximativ 30°C. Remarcabil, acestea din urmă

determinările, cu toată observația atentă, au dat de obicei valori puțin mai mici decât cele la temperatură obișnuită, care trebuie puse pe seama inexactităților tabelelor pentru expansiunea apei; deoarece în

toate cazurile cunoscute, cu creșterea temperaturii, coeficientul de dilatare crește, nu scade.
Prima determinare a valorii lui Vt a fost de obicei efectuată imediat după determinarea descrisă mai sus a valorii lui V și printr-o metodă destul de similară cu aceasta. Instrumentul, după cântărire, care încheie determinarea lui V, a fost pus într-un vas mare cu apă, care a stat mult timp la temperatura camerei. Am încercat mai bine să fac o baie mai caldă decât aerul din jur decât mai rece; deoarece apa mai caldă este comprimată atunci când este cântărită, ceea ce face ca vaporii de apă să nu scape atât de ușor din instrument și pierderea din această cauză este redusă. Aparatul trebuie scufundat în baie astfel încât majoritatea tuburilor să fie în apă, dar pentru ca meniscul să se vadă peste marginea vasului; de aceea vasul trebuie umplut până la refuz cu apă. Pentru a proteja baia cât mai departe de pierderea și absorbția căldurii, am învelit baia într-o cârpă de lână. Un termometru sensibil a fost pus în baie, desigur, în comparație cu cel normal, precum și termometrul aparatului. Când ambele termometre au arătat aproape aceeași temperatură, atunci excesul de apă a fost scos de sub dopul, precum și o parte din apă din tub; bila, situată deasupra tubului, a fost uscată în interior cu hârtie, dopul a fost blocat și atunci a început adevărata definiție. Un păr de țeavă a fost plasat în punctul cel mai de jos al meniscului pentru a observa dacă temperatura dispozitivului s-a schimbat sau a rămas constantă. Dacă temperatura băii diferă doar prin fracțiuni de grad de temperatura aerului înconjurător și dacă temperatura acestuia din urmă nu suferă modificări rapide, atunci este ușor să aveți o baie mare de 2° care să nu-și schimbe temperatura chiar și cu ^-θθ timp de o oră, sau o oră și jumătate, dacă numai baia este înconjurată de un ghidaj subțire și observatorul este departe de ea. Apropiindu-mă (fără să ating) de observatorul în baia mea de metal,

care conține aproximativ 10 litri de apă, își schimbă temperatura în 10 minute cu cel puțin 0,08 °; cu o baie de sticlă care conține aproximativ 5 litri, chiar și înconjurată de o cârpă de lână, o schimbare are loc în zece minute, chiar mai mult de 0,1 °; și prin urmare, pentru observații mai precise, este necesar să îndepărtați observatorul și să creșteți volumul băii atribuit temperaturilor obișnuite. Când poziția meniscului în tub este stabilită, adică în două sau trei minute, meniscul nu se mișcă vizibil, atunci este necesar, înainte de a începe citirea, să se observe temperatura băii și temperatura dispozitivului. folosind termometre și abia apoi începeți să citiți când ambele aceste temperaturi sunt diferite. Nu există mai mult de două sau trei sutimi de grad Kajc. Uneori, constanța aparentă în menisc se datorează modificării transferului de căldură; de exemplu, dacă aparatul a fost inițial încălzit cu o baie (temperatura băii a fost mai mare decât temperatura aparatului), apoi printr-o scădere a temperaturii băii și apoi, când începe să se răspândească la aparat, se instalează o aparentă constanță a temperaturii. Apoi, diferitele straturi ale lichidului din dispozitiv au temperaturi diferite și este imposibil să se facă determinări precise și, prin urmare, constanța temperaturii lichidelor trebuie judecată după constanța a trei semne: meniscul în picioare, termometrul de aparatul și termometrul băii. Este imposibil să se obțină o egalitate perfectă în citirile ambelor termometre, deoarece ecuația finală a temperaturii este extrem de lentă

și, așteptând-o, ar trebui să prelungească experimentul, care este asociat cu șansa, mai ales că temperatura băii în sine nu este completă. constant.
. Pentru a combina comoditatea practică cu precizia, am procedat după cum urmează. Când instrumentul era scufundat în baie, s-a observat întotdeauna că temperatura instrumentului era puțin mai mică decât temperatura băii, iar citirea se făcea atunci când meniscul a devenit constant și când citirea > a termometrului instrumentului a fost mai mică decât citirea termometrului din baie. Meniscul devine constant chiar și atunci când diferența de temperatură nu depășește 0,04°. Cu o asemenea diferență, transferul de căldură este extrem de

lent, astfel încât într-un minut (și acest timp este suficient pentru raportare) nu există nicio schimbare de nivel chiar și pentru alcoolul anhidru, care are un coeficient de expansiune mare, și cu atât mai mult pentru apă *
Raportarea constă în determinarea: 1) distanța părții inferioare a meniscului față de linia superioară, exprimată în diviziuni ale tubului; 2) înălțimea meniscului, exprimată în aceleași proporții, și 3) în citirea termometrului la aparat. Deși au fost înregistrate citirile termometrului de baie, acestea nu au servit pentru determinare; sunt necesare doar pentru a judeca constanta temperaturii. Este evident că
V<=m+b(P-i'<i)
unde semnificațiile sunt aceleași ca în formula (XVII) și unde d înseamnă bătăi. greutatea apei la temperatura de observare corectată. Greutatea reală a apei conținute în dispozitiv, P, a fost determinată de formula (XVIII), doar V a fost determinată, desigur, de expresia unde d' se bate. greutatea apei la temperatura de cântărire și d la temperatura de observare.
Pentru a determina Vt la o temperatură de aproximativ 30 °, s-au folosit aceleași metode ca pentru temperaturile obișnuite, doar că baia a fost luată și mai mare și, din cauza șanselor și mai mici pentru constanța băii, o diferență în citirile termometrelor = 0,1 ° a fost permis; dar în același timp, desigur, s-a observat că meniscul era constant. Acest moment vine destul de curand dupa imersarea in baie si nu trebuie ratat, pentru ca altfel temperatura baii va fi sub temperatura aparatului si atunci nu se vor mai putea avea date paralele cu cele obtinute la temperatura obisnuita. Dacă întâmplător se pierde momentul de constanță a meniscului la cea mai scăzută temperatură a dispozitivului, atunci dispozitivul trebuie îndepărtat, lăsat să se răcească ușor și apoi scufundat din nou în baie.

Pentru a arăta în ce măsură ajung diferențele în determinările de volume făcute astfel, dau rezultatele a șase determinări efectuate pe aparatul B. În 1859 pentru acest aparat s-a determinat:
Modificarea volumului la fiecare 1°C de la 0 la 15°; a = 0,000641
» »»»15 până la 30530
» »»»0 »20536
» »»»20 »30527

În 1863, când cu aparatul B s-au obținut date pentru alcool anhidru care nu erau în întregime în concordanță cu altele și când am crezut că acest lucru se datora unei anumite inexactități în determinarea valorii a a acestui aparat, s-au făcut două noi determinări:
Modificarea volumului la 1° C de la 0 la 15°; a = 0,000533
» »»15»20509
Prin urmare, valoarea lui a este obținută în cadrul preciziei acestuia
ca prin primele patru definiţii. Medie = 0,000529.
Cele mai mari diferențe în determinarea lui a s-au obținut pentru aparatul F, care are un volum la 0° = 28,5128 și anume de la 0,000653 la a = 0,000713. Media a patru determinări a fost luată a = 0,000668.
Aici au apărut diferențe atât de mari, deoarece tuburile erau largi, împărțirile în ele erau lungi și trebuia mustrat pe două tuburi; prin urmare, eroarea de volum este de două ori mai mare decât atunci când se raportează pe un singur tub.
Inexactitățile în determinarea valorii lui a își au efectul pentru temperaturi între 0 ° și temperatura obișnuită și pentru temperaturi peste obișnuit. Pentru 0 ° și pentru temperatura obișnuită sunt neglijabile, deoarece bătaia. greutatea la 0° poate fi atribuită apei la 0°, iar apoi transferată apei la 4°, cunoscând sp. greutatea apei la 0°; același lucru este valabil și pentru temperatura obișnuită; și deoarece determinarea greutății apei introduse în dispozitiv a fost efectuată cu precizie la 0 ° și la temperatură obișnuită, apoi, împărțind greutatea substanței introduse în vas la greutatea apei, 6 *

situat în el la același t°, am obține o bătaie exactă. greutatea corporală la £°, referită la apă la t°, și înmulțind-o cu D({greutatea specifică a apei la t°, luând apă la 4° ca unitate), am obține < sp. greutatea corporală la t° raportată la apă la 4°.
Am obținut aceeași valoare împărțind greutatea obținută a lichidului la volumul Vt = V-\-at. Conform primei metode, greutatea S la temperatura t°
unde P este greutatea lichidului, Q este greutatea apei la t° și Dt este sp. greutatea apei; iar pe al doilea
c - _r_ - Z - -Ll
V + "i" Г1 - Q_~ Q Ut'
Dt
Prin urmare, în definițiile la 0° și temperatura obișnuită ve există o eroare în a, iar dacă există o eroare constantă în acestea și în toate celelalte definiții, aceasta se datorează numai cunoașterii inexacte a ud. greutatea apei la diferite temperaturi. Și ca toate concluziile noastre ulterioare din definiția ud. greutățile diferitelor amestecuri de alcool cu apă sunt complet dependente în mod egal de această definiție a bătăilor. a greutății apei, atunci această inexactitate nu trebuie să aibă un efect asupra acelei legalități, pentru a ajuta la descoperirea căreia a fost întreprinsă munca noastră. Dacă valorile exacte ale bătăilor .D' sunt vreodată cunoscute. solzi de apă, apoi toate datele mele pentru bătăi. ponderile pot fi corectate cu ușurință prin împărțirea cu Dt (greutăți specifice prezentate la pagina 76) și înmulțirea cu D't.
Deoarece nu este posibil să se ofere toate datele numerice legate de fiecare definiție a bătăilor. ponderi, dar este necesar să se dea, pe lângă o descriere completă a metodelor, datele numerice care au stat la

baza definițiilor, apoi citez aproape fiecare definiție a bătăilor. greutățile sunt un indiciu al dispozitivului în care s-a făcut determinarea și aici dau toate acele constante care au servit la calcularea bătăilor. greutăți pentru toate definițiile mele.

Pentru fiecare dispozitiv s-au determinat prin metodele descrise mai sus: 1) deplasarea aerului a întregului dispozitiv, presupunând că este complet umplut cu lichid; 2) deplasarea aerului a unui dispozitiv gol, adică numărul de metri cubi. centimetri, care este ocupat de masa dispozitivului și de aerul închis în acesta (în termometru și ambuteiaje); 3) greutatea reală a aparatului gol, determinată prin metoda indicată la pagina 69; 4) capacitatea dispozitivului la linia superioară la 0 °, exprimată în metri cubi. centimetri și determinate prin metoda p. 74; 5) o modificare a acestui volum cu Io C, sau valoarea care a fost numită a în paginile anterioare;
6) capacitatea unei diviziuni a tubului sau valoarea pe care am numit-o b. În fine, pentru fiecare dispozitiv specificăm
7) corectarea citirilor termometrului pentru a le converti la temperatura reală. La sfârşitul capitolului va fi descrisă metoda utilizată pentru aceasta.
Dispozitivul A
Fabricat de Geissler la Bonn în 1859; pe tub există o singură linie, iar în timpul observațiilor distanța (în milimetri) a părții inferioare a meniscului față de linie a fost determinată cu un catetometru. Termometru de la 3 la -39°. Am folosit acest aparat doar la începutul lucrării mele, precum și aparatul B. Pentru acest aparat, adaptat la determinarea la temperatura obișnuită, s-au determinat următoarele constante:
Deplasarea aerului complet
» gol
Greutatea adevărată »
Capacitatea la 0 ° C față de linie Schimbați-o la Io C
Capacitate tub de 1 mm
instrument = 33,29 cu. cm
» = 14,90 »»
» =27,5545 g
= 18,3136 cu. cm
= 0,000400 » »
= 0,002131 » »
Corectarea termometrului

	1859	1860	1863<
La 0°	–0,08	-0,11	-0,28
» 95	-0,07	-0,11	-0,28
» 30	-0,05	-0,08	-0,25

Dispozitivul B
Aceleași observații ca și pentru dispozitivul A.
Deplasarea completă a aerului instrumentului = 37,83 cu. cm
» gol
Greutatea adevărată »
Capacitate la 0° C până la linie Schimbați-o la Io C Capacitate tub 1 mm

"   == 14,81""
»   =31,3498g
= 22,3895 cmc
= 0,000529 »»
= 0,001726 »»
Corectarea termometrului
1859 1860 1863 1863
Martie aprilie
La 0° -0,15   -0,19-0,33-0,33
» 15 -0,16 -0,20-0,33-0,33
» 30 —0,14 —0,19——
Dispozitivul C
Fabricat de Geissler în   Bonn în 1863, divizii pe una
din tuburi, sunt 30 dintre ele, lungimea fiecărei diviziuni este de 1 mm, termometrul este de la -5 la 4-32 °.
Deplasarea completă a aerului instrumentului = 27,11 cu. cm
»   gol »
Greutatea adevărată   »»
Capacitatea la 0 ° C față de linia superioară Schimbați-o cu Io C
Capacitatea unei diviziuni
= 11,00   ''
= 22,7533 g
= 16,0477 cu. cm
= 0,000372 »   »
= 0,00106 »   »
Corectarea termometrului
1863 iunie
La 0°—0,03
» 15 -0,04
» zo —0,04
1864 martie
-0,15
-0,16
-0,16

Dispozitivul D.
Apoi au fost obținute aceleași simptome. Doar termometru de la -8 la -P39 °; fiecare grad, ca și în toate precedentele, este împărțit în 5 părți.
Deplasarea aerului a aparatului complet = 39,94 cu. cm
»   gol »
Greutatea adevărată   »»
Capacitatea la 0 ° C față de linia superioară Schimbați-o cu Io C
Capacitatea unei diviziuni
= 13,52
= 27,7602
= 25,5432
= 0,000555"
= 0,00044 "
cub
cm
»
»
»

»
Corectarea termometrului
1863 iunie
La 0° +0,02 » 15 +0,02 » 30 +0,02
1864 martie
-0,10
-0,10
-0,10
Dispozitivul E
Apoi primit. Pe tub sunt 40 de diviziuni, de 1 mm lungime; termometru de la 5 la -|~31°; fiecare grad este împărțit în 10 părți.
Deplasarea aerului a aparatului complet = 59,50 cu. cm
"   gol"=16,43""
Greutatea adevărată   „” \u003d 38,6197 g
Capacitate la 0 ° C până la linia superioară \u003d 42,1878 metri cubi. cm Schimbându-l în Io C   = 0,001051 »»
Capacitatea unei diviziuni = 0,000435 »»
Corectarea termometrului
1863 iunie 1863 decembrie 1864 martie
La 0° -0,04
» 15 -0,04
» 30 -0,04
-0,82
-0,82
-0,82
-0,11
-0,11
-0,11

Dispozitivul F
Fabricat de Geissler la Sankt Petersburg la începutul anului 1864, ambele tuburi cu 20 de diviziuni, lungime 20 de diviziuni 35 mm; termometru de la -27 la 4~35°; fiecare grad este împărțit în 5 părți. Acest instrument a servit în principal pentru determinări la temperaturi scăzute.
Deplasarea aerului a aparatului complet = 46,64 cu. cm
»   gol »[=15,72|»»
Greutatea adevărată   „” \u003d 29,6112 g
Capacitate la 0° C la liniile superioare = 28,5128¡ cu. cm Schimbați-l în Io C   \u003d 0,000668 » »
Capacitatea unei diviziuni = 0,00204 » »
Corectarea termometrului
La -0°   -0,21
» -20   -0,27 (?)
»   +20—0,19
Dispozitivul G
Fabricat cam în același timp; are două tuburi, fiecare cu 20 de diviziuni, lungime 20 de diviziuni 35 mm; termometru de la -10 la 4-100 °; lungimea fiecărui grad este de 1,6 mm, gradele sunt împărțite în jumătate; acest dispozitiv a servit doar pentru câteva definiții ale bătăilor. greutatea alcoolului la temperaturi mai ridicate.
Deplasare completă a aerului instrumentului = 49,93   cc
»   gol »=18.30»»
Greutatea adevărată   „= 29,8903 g

Capacitate la 0°C, până la linia superioară = 30,0537 cc
Schimbându-l în Io C (definit   = 0,000765 »»
la 100°)
Capacitatea unei diviziuni \u003d 0,00204 »»
Corectarea termometrului
La 0°
" 20
" 50
„100
-0,15
— 0,05
+ 0,15
+ 0,25

Am și alte instrumente, dar nu au fost folosite pentru lucrarea propusă. Pentru cele mai precise determinări s-au folosit în principal instrumentele D și E.

Metoda de determinare a bătăilor. greutate folosind dispozitivele de mai sus. La determinarea bătăilor. greutățile diverșilor compuși chimici prezintă adesea dificultăți, la prima vedere neimportante, dar având de fapt o mare influență asupra acurateței rezultatelor. Principalele obstacole care fac dificilă determinarea cu precizie a bătăilor. solzi, servesc: 1) capacitatea foarte multor corpuri de a absorbi umiditatea aerului; această proprietate are, de exemplu, alcool anhidru și alcooli care conțin puțină apă; 2) capacitatea multor corpuri de a dizolva aerul în sine, și ud. greutatea, desigur, variază; alcoolii tari au această capacitate în mare măsură; 3) pierderi semnificative din evaporare. Această cauză are un efect deosebit de puternic în determinarea amestecurilor de corpuri care nu sunt la fel de volatile, cum ar fi, de exemplu, amestecurile de apă și alcool; 4) oxidabilitatea multor compuși în contact cu oxigenul atmosferic, care însă nu are loc la determinarea bătăilor. greutatea amestecurilor de alcool cu apă; 5) dificultatea de a obține temperaturi constante.

Pentru a elimina aceste cauze ale inexactităților, este cel mai necesar să se facă determinări cât mai repede posibil și, dacă este posibil, să se elimine accesul aerului, cel puțin la noi cantități din acesta. În timpul umplerii efective a aparatului, trebuie luate toate măsurile de precauție; deci, de exemplu, este suficient să turnați alcool anhidru o singură dată dintr-un vas în altul în aer pentru a bate. greutatea sa a crescut cu 0,0Ô06 și chiar mult mai mult. Este suficient să lăsați alcool anhidru timp de o oră în contact cu aerul umed pentru a-l face oud. greutatea a crescut cu o cantitate și mai mare.

Manipulari care preced definirea batailor. greutățile erau după cum urmează.

Aparatul a fost spălat și uscat complet în interior. Cu dispozitivele mele, acest lucru se face foarte ușor. În schimb, într-unul dintre tuburi

dopuri, capătul lustruit al tubului cotit este introdus, iar capătul tubului de cauciuc este pus pe celălalt tub al dispozitivului. Capătul deschis al tubului de sticlă atașat este scufundat în lichidul de spălat, iar aerul este aspirat din tubul de cauciuc, ceea ce face ca

lichidul să curgă în dispozitiv. Când a fost turnată cantitatea dorită de lichid, apoi tuburile de sticlă și cauciuc sunt îndepărtate, dispozitivul este blocat și agitat. În studiul alcoolilor s-a folosit spălarea cu apă, alcool și eter. Când aparatul este spălat cu acesta din urmă, este ușor să îl uscați. Pentru a face acest lucru, pe unul dintre tuburile dispozitivului este pus un tub de cauciuc, al cărui capăt se duce la un tub cu clorură de calciu și la blana obișnuită folosită pentru lucrul cu sticla. Vata de bumbac este plasata in interiorul tubului de cauciuc, astfel incat curentul de aer sa nu transporte praf in aparat. Câteva balansări ale burdufului aruncă tot eterul din dispozitiv. Îndepărtarea finală a vaporilor de eter este ușor de observat prin încetarea mirosului eteric al aerului care iese din tubul liber al dispozitivului. Uneori se întâmplă ca picături de eter să rămână în părțile inferioare ale dispozitivului pentru o perioadă lungă de timp, apoi o mână este pusă pe această parte a dispozitivului, eterul se evaporă și este purtat de curentul de aer. Clătirea și uscarea se termină în 2 sau 3 minute.Aparatul uscat, desigur, este imediat sigilat cu dopuri.

După aceea, dispozitivul a fost umplut cu lichid, care anterior, dacă era posibil, era lipsit de aer. Pentru a preveni absorbția umidității în timpul acestei umpleri și pentru a reduce evaporarea, transfuzia a fost efectuată din vase sigilate în felul următor. Se introduce cât mai curând un dop într-un pahar care conține alcool, în care se introduc un tub cu clorură de calciu și un tub cotat. Capătul său, scufundat în vas, trebuie să fie lung, astfel încât să fie scufundat în lichid. Celălalt capăt al acestuia de deasupra dopului este îndoit și măcinat în orificiul unuia dintre tuburile dispozitivului. Acest tub curbat este pre-uscat. Când se introduce dopul cu ambele tuburi, apoi pe capătul lustruit al genunchilor

Dispozitivul este atașat la tubul de chat prin intermediul unuia dintre tuburile sale. Înainte de aceasta, pe celălalt tub al dispozitivului se pune un tub de cauciuc, care se termină cu un tub de clorură de calciu. Prin extragerea aerului din acesta din urmă, adică rarefiându-l în dispozitiv, este ușor să forțați lichidul din sticlă să se reverse în dispozitiv și prin acesta nu va intra în contact cu o masă mare de aer . Când să determine ritmul. greutate, s-a luat un amestec de alcool și apă, apoi turnarea lichidului din sticlă în aparat s-a efectuat nu prin extragerea aerului din aparat, ci înapoi, prin condensarea aerului prin suflarea lui în sticlă. Am făcut asta pentru a avea o pierdere mai mică de la evaporarea alcoolului. Astfel, transfuzia a fost efectuată într-o atmosferă uscată, cu acces limitat la aer uscat, iar lichidul a fost prelevat din straturile inferioare ale balonului. La umplere, desigur, s-a observat că nu au rămas bule mari de aer în dispozitiv, lucru care se realizează cu oarecare îndemânare. Imediat ce lichidul a umplut dispozitivul, scoateți cauciucul dintr-unul dintre tuburi, închideți acest capăt cu un dop, apoi separați acest dispozitiv de tubul cotat și închideți celălalt tub cu un dop. Dacă s-a intenționat să se efectueze determinări la 0°, atunci lichidul din balon a fost răcit preliminar.

Însăși definiția ud. Cântarul trebuie să înceapă cu respectarea condiției ca lichidul să umple complet dispozitivul, adică să nu rămână bule de aer sub liniile dispozitivului. Dacă a fost folosit un dispozitiv cu un tub divizat, atunci este necesar să se observe că nu

rămâne nicio bule de aer sub dopul celuilalt tub.Dacă este acolo, atunci deschideți dopul, înclinați vasul astfel încât lichidul să ajungă la marginile celuilalt tub. tubul și apoi blocați-l cu un dop. Cu alcooli slabi, mai ales începând de la 40 ° / 0-a alcool, bule mici de aer rămân adesea în interiorul dispozitivului, care în cele din urmă se acumulează în părțile superioare ale dispozitivului; ei ar trebui

îndepărtați în timp util. Când aparatul este astfel umplut, acesta trebuie să fie încălzit sau răcit la temperatura băii. Din motivele explicate mai sus, am observat constant condiții uniforme: aparatul, la scufundarea într-o baie, avea o temperatură mai mică decât temperatura băii.Când determinările s-au făcut la 0°, apoi s-a efectuat prerăcirea sub 0°. scoateți prin amestec de gheață sau zăpadă cu sare, sau deloc pre-răcire, deoarece baia de gheață este foarte de lungă durată.
Beat Definiții Cântarile au fost realizate în principal la 0°, la temperatură obișnuită și la temperaturi în jur de 10, 20 și 30°. Pentru alcoolul anhidru și pentru alcoolii care prezintă cea mai mare compresie s-au făcut determinări și la temperaturi scăzute și anume aproximativ -20 și -10°. Pentru alcoolul anhidru s-au făcut mai multe determinări la temperaturi de la 30 la 75°. Pentru temperaturi cuprinse între 0 și 75° s-au folosit băi mari de apă cu temperaturi adecvate. Cada era de fiecare dată înconjurată de conductori subțiri de căldură. Pentru temperaturi peste 25 și sub 15° s-a folosit o baie mare, care conține aproximativ 25 de litri de apă, pentru a încetini pe cât posibil schimbarea temperaturii prin creșterea cantității de apă. La temperaturi foarte diferite de temperaturile obișnuite, în acele 10-15 minute în care aparatul era în baie, temperatura acestuia s-a modificat cu cel mult 0,5°. Pentru determinări la 0° s-a folosit gheață sau zăpadă. Pentru temperaturi sub 0° s-a folosit o baie mare dintr-un amestec de gheață sau zăpadă și sare. Totuși, o astfel de baie nu asigură o răcire suficient de uniformă și, prin urmare, determinările la aceste temperaturi conțin o eroare de cel puțin 0,5°.
De fiecare dată băile au fost umplute până la vârf, iar dispozitivul a fost fixat în mijlocul băii, astfel încât majoritatea tuburilor să fie scufundate în baie. Imediat a fost fixat un termometru de baie lângă el și, mai mult, astfel încât bila sa să fie aproape de mijlocul aparatului. Înainte de scufundarea aparatului, baia a fost agitată, iar pentru băile instabile, agitarea a fost efectuată și în timpul determinării în sine. Dacă determinările s-ar fi făcut

temperatură diferită de cea obișnuită, apoi a fost fixat un al treilea termometru lângă termometrul dispozitivului, necesar pentru corectarea temperaturii de observație, așa cum se va discuta mai târziu în articolul despre determinarea temperaturii.
Când termometrul dispozitivului arată o temperatură foarte apropiată de temperatura băii (și anume cea mai scăzută), atunci dopul este îndepărtat din tubul divizat, excesul de lichid este selectat cu o pipetă subțire, stratul de lichid aderând la părțile superioare ale tubului sunt îndepărtate cu hârtie de transfer, iar nivelul lichidului este adus într-o astfel de poziție încât meniscul să fie între diviziunile tubului. După ce a blocat dopul (care este șters), acesta trebuie să meargă la țeavă și să urmărească dispozitivul prin ea. În

acest sens, am urmat de obicei următoarea procedură: mai întâi am citit și am înregistrat temperatura băii, apoi temperatura aparatului, iar apoi cu un șurub micrometric am ghidat filetul țevii către partea inferioară a meniscului, asigurarea conductei cu șurubul de presiune al catetometrului. Apoi a fost ușor de observat dacă meniscul rămâne nemișcat sau se ridică. Dacă coborârea meniscului a început deja, atunci am scos dispozitivul și l-am răcit puțin, apoi am început din nou determinarea. Dacă s-a observat o creștere a meniscului, atunci a urmat-o prin mișcarea șurubului micrometru al catetometrului până când meniscul a rămas staționar timp de aproximativ o jumătate de minut. Acest moment nu trebuie ratat. Ar trebui să înregistrați imediat poziția punctului inferior al meniscului, să raportați citirile termometrului dispozitivului și apoi să îndreptați din nou conducta către menisc și să determinați înălțimea acesteia în fracțiuni din diviziunile tubului. În timpul acestor manipulări, meniscul nu își schimbă poziția, cu excepția cazului în care este ratat momentul potrivit: acest lucru se datorează faptului că atunci are loc ultimul transfer de căldură de la baie la dispozitiv. În acest moment, temperatura dispozitivului este cu 0,02° (la temperatura obișnuită), 0,05° (la temperaturi diferite de cele obișnuite) sub temperatura băii. Când se determină citirile de mai sus, instrumentul trebuie îndepărtat și, dacă temperatura băii este diferită de cea obișnuită, scufundat într-o altă baie pentru a aduce

la temperatura obișnuită. Dacă prima baie a fost rece, atunci dopul tubului gradat trebuie deschis ușor pentru a permite aerului în expansiune să scape. Când instrumentul a atins temperatura aerului a cântarului, acesta trebuie scos din baie, șters bine și plasat sub capota cântarului. Nu trebuie cântărit niciodată până când temperatura dispozitivului este egală (cu o diferență de 0,5 °) cu temperatura balanței, deoarece altfel este imposibil să se efectueze o cântărire precisă, adică este imposibil să echilibrați dispozitivul cu greutăți. , deoarece dispozitivul se modifică în fiecare minut în greutatea aparentă din cauza schimbărilor de temperatură a aerului pe care îl deplasează. Compararea citirilor termometrului de pe instrument și de pe balanță facilitează observarea condițiilor de mai sus. Când temperaturile sunt egale, cântărirea ar trebui să înceapă imediat.
Din datele observate în baie (și anume, temperatura instrumentului și volumul, înălțimea și poziția meniscului), volumul se calculează așa cum este indicat la pagina 71. Rămâne de știut greutatea lichidului pentru a putea determina sp. greutatea la temperatura de observare.
Despre cântărire. Pentru toate cântăririle mele din lucrarea propusă s-au folosit cântare, realizate în 1859 de Salleron, la Paris. Se disting prin simplitatea dispozitivului cu sensibilitate. Cupele lor sunt pe cârlige, nu pe prisme, lungimea balansoarului este de 40 cm, lungimea săgeții este de 25 cm. Cu o sarcină de 100-200 g per cană, prezintă o abatere de 2 diviziuni cu o greutate de 0,0005. Cu o încărcătură mai mică de 100 pe fiecare cană, 1 mg de exces este observat printr-o abatere de 5 diviziuni, astfel încât la cântăririle obișnuite ale instrumentelor mele, sensibilitatea balanței ar trebui considerată egală cu 0,1 mg. La cântărirea în mod repetat a aceluiași obiect, după corectarea cântăririi în aer, nu s-a observat niciodată o diferență mai mare de 0,0002, ceea ce arată un avantaj semnificativ al dispozitivului de cântărire. Am fost nevoit adesea să testez balanțe echipate cu

prisme laterale, la fel de sensibile cu balanța mea și chiar mai sensibile, și niciuna nu a dat rezultate mai consistente cu repetări multiple decât 0,0002.

Este adevărat că la acești cântare am făcut mustrări cu ochi simpli și fiind lângă cântare, iar cu cântarul meu am făcut mustrări cu pipa, dar totuși diferențele sesizate sunt foarte mari, contrar așteptărilor. Acestea trebuie atribuite poziției neuniforme a prismelor laterale sau a cârligelor la diferite cântăriri. Coborând prismele la locul lor, mecanismul de echilibrare de obicei nu le pune exact în același loc, ceea ce explică cu ușurință diferențele vizibile. La cântarul meu, când este oprit, doar balansoarul este fixat împotriva leagănelor, iar cupele nu se ridică. Acest lucru nu dăunează cântarilor, deoarece cupele sunt destul de ușoare și atârnă pe fire subțiri de platină. Pentru a elimina vibrațiile, sub ele sunt atașate perii rotative, a căror atingere atentă oprește vibrațiile.
La fiecare cântărire, când abaterea săgeții nu era mai mare de una sau două diviziuni, m-am îndepărtat de balanță și am observat indicația săgeții cu o țeavă. S-a efectuat o sarcină mai mică de 1 cg cu un cârlig cântărind 0,01 g. Prin schimbarea poziției cârligului s-au determinat diferențe mici de greutate. Am folosit această metodă pentru că se obține rezultatul final mai degrabă decât prin balansare, când precizia necesară este destul de în limita de sensibilitate a scalelor. Scara mea arată clar 0,1 mg. Prin balansare și cântăriri repetate, am putut determina și o fracțiune mai mică a greutății, dar nu am încercat să fac acest lucru, deoarece în toate celelalte părți ale definițiilor (de exemplu, în raportarea volumelor și temperaturilor) a fost făcută o eroare. , cel puțin corespunzând la 0,1 mg și, de asemenea, pentru că acele cântăriri diferite ale aceluiași articol diferă adesea cu 0,1 mg. După ce am stabilit 0,1 mg ca limită extremă a preciziei de cântărire, mi-am îndreptat principalul efort să mă asigur că, la acest grad de sensibilitate, să am, pe cât posibil, rezultate destul de precise. Pentru a realiza acest lucru, am acordat o atenție deosebită: 1) verificării greutăților; 2) metoda de cântărire și 3) corectarea cântăririi în raport cu spațiul fără aer.
Mecanicul Salleron din Paris, mi-a livrat, la comanda speciala, greutati, atent verificate de el cu pas normal.

Greutăți Riga. L-am rugat să nu aurize greutățile, pentru că nu aveam puține speranțe de a auri cu utilizare frecventă. Până la un gram, greutatea era alamă, un gram era platină, mai ales în comparație cu gramul original (nu știu însă care). El a fost cel care m-a servit pentru verificare. Fracțiuni de gram până la 0,01 - din platină. În primul rând, am definit oudul. greutatea greutăților mele, la o temperatură de aproximativ 20 ° C. O greutate în 1 g a avut o bătaie. greutate 8,278; prima greutate în 2 g 8,283; încă o greutate în 2 g din aceleași bătăi. greutate 8,283; greutate în 5 g 8,289; în 10 g unul este 8,270, celălalt este 8,273; greutate în 20 g 8,283; în 50 g 8.271. Din aceasta s-ar putea concluziona că nu există goluri mari. Eroarea de observare nu a depășit 0,008; diferență de bătăi greutatea, desigur, depinde de procesare. Deoarece volumul celei mai mari greutăți în 50 g nu este mai mare de 6,06 metri cubi. cm, iar din moment ce greutatea

unei astfel de cantități de aer este de aproximativ 0,0072 g, diferența observată în bătăi. greutate, nu are niciun efect asupra greutății în limita de sensibilitate a cântarului meu și, prin urmare, am luat oud. greutatea greutăților mele de alamă pentru n este 8,275 (media tuturor este proporțională cu masa). Oud. Am considerat greutatea greutăților de platină pentru rotunjimea contului pentru 20, deși în realitate este mai mare, dar este mai convenabil să numărați și
nu exista nicio eroare. Pe baza acestor date, a fost alcătuit un tabel:

Greutate
10.120860.7251.
.20.241770.8459
30.362580.9668
40.483491.0876
50,6042

Prin urmare, de fiecare dată a fost ușor să se determine deplasarea aerului
capacitatea de greutate. De exemplu, greutatea este 75,3978, deplasarea aerului a greutăților este:

Pentru 708.459
» 50.604
» 0.390.020
9,08 cu. cm

Când s-au stabilit au fost bătăi. greutăți, a fost necesar să comparăm greutățile, ceea ce am făcut la Heidelberg în 1860. În primul rând, pe baza

gram tipic, am comparat acest gram cu suma tuturor celor mai mici greutăți (0,5, 0,2, 0,1, 0,1, 0,05, 0,02, 0,01, 0,01 și 0,01) prin metoda dublei cântăriri și numărarea abaterilor săgeții în timpul oscilațiilor și a constatat că diferența nu atinge (media a trei cântăriri) 0,00008, ceea ce corespunde unei abateri de 0,9 diviziuni (cântarile au fost setate la cea mai mare sensibilitate înainte de experiment). Greutățile mici erau mai grele decât un gram. Continuând la fel cu subdiviziunile, am ajuns în punctul în care am determinat la kettlebell 0,2 supraponderali = 0,00005. Cu cea mai mare grijă am încercat să scot acest surplus. După o nouă verificare, s-a dovedit că am reușit să elimin aproape complet corect acest avantaj. La alte greutăți, nu am descoperit o eroare sensibilă. Comparând din nou gramul cu suma tuturor greutăților mici, am determinat diferența de greutate atât de mică încât a apărut cu greu pe cântarul meu. Trebuie să fi redus puțin greutatea de 0,2. Nu m-am străduit pentru o mai mare precizie și, prin urmare, nu am determinat erorile în greutăți mici. Suma erorilor tuturor greutăților mici nu va ajunge niciodată la 0,00005. Apoi am verificat o greutate de alamă de grame - s-a dovedit a fi cu 0,00010 mai grea decât un gram de platină, iar prin diferența de deplasare a aerului ar trebui să fie cu 0,00009 mai grea, prin urmare, a fost corect în limita preciziei ^ greutățile de 2 grame au fost, de asemenea, transformate. să fie cu o eroare care se încadrează în limita sensibilității. Greutățile de 5 grame și 10 grame au fost ambele mai grele decât corect, la aproximativ 0,0001. Am incercat sa scot aproximativ aceasta cantitate (facand teste pe o alta greutate) si la greutatea de 5 grame am reusit sa o fac, iar la greutatea de 10 grame am scos mai multe, dar a devenit mai usoara decat cea potrivita cu mai

putin de 0,0001, conform a patru determinări cu 0,00005, dar astfel de diferențe la cântăririle obișnuite sunt insesizabile. Greutatea de 20 de grame s-a dovedit a fi absolut corectă. Greutatea de 50 de grame a fost mai grea decât suma tuturor greutăților cu 0,00038. Am scos excesul, dar a ramas putin mai greu decat toate celelalte greutati. De frica sa nu gresesc aceeasi greseala ca la o greutate de 10 g, am lasat-o cu acest supraponderal, pe care l-am determinat din trei cantariri = 0,00026; prin urmare, întreaga corecție într-o greutate de 50 de grame = - 0,0002. De fiecare dată când 7 D. I. Mendeleev

s-a folosit această greutate, din greutatea raportată s-a scăzut 0,0002 g.Astfel am luat ca normă greutățile greutăților mele și, deși a existat o eroare la greutăți, aceasta nu a depășit 0,0001 g în nicio combinație.
Când, în 1863, am început cercetările asupra alcoolilor și am vrut să verific din nou greutățile, s-a dovedit că balanța mea, în starea actuală, nu mai era atât de sensibilă, și anume, punându-l la cea mai mare sensibilitate, cu un exces de 0,0003, a dat o abatere de doar 1,8 diviziuni, în timp ce cele noi au dat o abatere de mai mult de 3 divizii, cu o sarcină de până la 5 g. Cu această sensibilitate, s-a dovedit că, în ciuda faptului că mici pete de oxidul a apărut pe unele greutăți și în ciuda faptului că au fost adesea în carcasă (cu excepția gramului de platină), greutatea lor a rămas neschimbată în sensibilitatea cântarelor. Greutatea de 100 de grame, pe care am primit-o din nou, a fost verificată și s-a dovedit a fi mai mică decât norma cu 0,0008, care a fost luată în considerare la utilizarea acesteia.
Deși această dublă verificare a greutăților m-a costat multă muncă, dar cel puțin după ea am primit încrederea că nu a apărut nicio eroare semnificativă de la greutăți.
Pentru cântărire la determinarea bătăilor. greutatea lichidelor este imposibilă și ar fi de prisos să se caute o asemenea precizie posibilă atunci când se cântăresc obiecte permanente precum, de exemplu, greutăți. Dacă unii observatori dau 8 și 7 zecimale la determinarea bătăilor. greutatea lichidelor, acest lucru nu duce la nimic, deoarece deja în a 5-a și a 6-a, și chiar mai des în a 4-a zecimală, există de obicei o eroare.
La cântărire necesar pentru a determina bătăile. greutate, am acordat o atenție deosebită eliminării erorilor grosolane care afectează zecimi de miligram, dar am încercat să măresc cât mai mult viteza de cântărire. Nu descriu diferitele încercări pe care le-am făcut în acest sens, dar fac direct o descriere a acelor două metode care au dat cele mai bune rezultate la testare și care au fost folosite în lucrare.

Consider că este întotdeauna inutil să se străduiască pentru o ecuație completă a lungimii brațelor jugului, atunci când acestea vor să cântărească corect până la limita sensibilității cântarului și, de aceea, am folosit metoda dublei cântăriri și tocmai în cele două ale sale. modificări: metoda directă a lui Borda și următoarea altă metodă.
Pe o tavă A a balanței este plasată o greutate atât de mare (de exemplu, 100 g) (de greutăți corecte), mai mult decât nu va trebui să cântăriți (cântarul este setat la cea mai mare sensibilitate la această

sarcină) și pe cealaltă tigaie B - o sarcină (din alte greutăți, mai grosiere), echilibrând această greutate. Această egalizare se face cu toată grija posibilă. Când este necesară cântărirea, încărcătura este așezată în cupa B, obiectul - pe cupa L, iar greutățile sunt așezate pe acesta până când echilibrează încărcătura așezată pe cupa B. Greutatea așezată pe cupa L va fi egală cu greutatea respectivă. (de exemplu, 100 g), care se afla inițial pe această ceașcă, prin urmare, greutatea obiectului este egală cu această greutate fără greutatea acelor greutăți care sunt din nou plasate înainte de echilibrare. Această metodă de cântărire are următoarele avantaje: necesită o singură cântărire de fiecare dată, prin urmare, reduce timpul și reduce cea mai mare eroare care poate rezulta din dubla cântărire, în plus, această metodă face posibilă setarea balanței la un anumit sensibilitate și lucrează întotdeauna la exact aceeași scală de sensibilitate.
O parte din determinările mele, și anume toate lucrările preliminare la determinarea alcoolului anhidru, au fost efectuate conform acestei metode; dar curând a trebuit să-l părăsesc, convins că odată cu cântarul, odată instalat, se produc uneori unele schimbări cu timpul, a căror cauză nu am putut-o descoperi.1 Apoi am apelat la cele obișnuite.
1 La începutul lunii iunie, mi-am pus cântarul astfel încât 100 g de unele greutăți să echilibreze perfect 100 g de alte greutăți; zilele următoare, înainte de a începe lucrul, am verificat instalarea - s-a dovedit a fi absolut corectă. O săptămână mai târziu am repetat testul și am observat diferența = 0,0008, a doua zi era = 0,0012. Apoi am lăsat metoda de mai sus. Am crezut că circumstanța observată depinde de uniformitatea incompletă a metalului ambelor brațe ale culbutorului, care nu se extind exact în același mod când re-7 *

metoda de cântărire dublă, care oferă mai multă siguranță decât metoda descrisă mai sus, prin faptul că nu a existat nicio modificare a balanței în timpul cântăririi. Chiar dacă întâmplător temperaturile ambelor brațe ale balansoarului nu sunt exact aceleași, atunci acest lucru nu va afecta rezultatele unei cântăriri duble dacă ambele cântăriri se succed în curând; deoarece schimbarea de temperatură a unuia dintre brațele balansoarului va fi în orice caz foarte lentă, cu excepția cazului în care există influențe grosolane. Am facut exact asa: pe o cana am pus (aranjarea unui inel intre firele de sustinere a cupei, un inel pentru a tine termometrul aparatului in pozitie verticala) aparatul, pe cealalta am pus o sarcina (dintre un numar de greutăți neverificate), până la un echilibru grosier; balanța finală se făcea cu un cârlig.* 1 Când s-a atins echilibrul, atunci am observat temperatura aparatului, l-am scos și am pus greutățile verificate la locul lui. La fiecare cântărire, s-a observat că nu a existat niciun motiv pentru modificarea temperaturii2 și, prin urmare, vasul cu lichidul a fost preîncălzit.
o schimbare de căldură. Examinându-mi jurnalul, constat că temperatura acelor prime zile în care am stabilit și făcut verificarea a fost (când a fost cântărită sub carcasa balanței) 18 și 19 ° C, iar în acele zile în care am observat inegalitatea de mai sus, aceasta a fost 20 și 22 ° C Acest lucru a confirmat într-o oarecare măsură presupunerea mea, dar este incredibil. Dacă coeficientul de dilatare liniară al unui braț ar fi egal cu 0,0000190, atunci ar fi necesar ca coeficientul de dilatare al celuilalt braț să fie = 0,0000250, astfel încât la o diferență de 4

° C să existe o diferență de greutate de 0,0010 , cu o lungime © a brațului = 20 cm și o sarcină de 100 g. Acest lucru este imposibil.

1 Utilizarea unui cârlig cu centigrame pentru a determina miligramele și fracțiile lor nu este în întregime precisă, în special în cazul unui balansoar în formă de romboid, deoarece cârligul schimbă poziția centrului de greutate al balansoarului în sine, dar această inexactitate este mai mică decât sensibilitatea. a cântarelor, ceea ce mi-a fost arătat prin experiență directă când am comparat (cu cea mai sensibilă balanță și fără sarcină) greutatea de 9 mg luată din greutatea testată, cu greutatea de 9 mg determinată de poziția cârligului.

2 Pentru că în acest caz modificarea poate fi neuniformă, dar este suficient ca la o încărcare de 50 g pe fiecare braț lung de 20 cm, să existe o diferență de temperatură a brațelor egală cu Io pentru a produce o diferență de greutate de aproximativ 0,0010 g. .

scăzut sau răcit la temperatura cântarului, lumânărilor sau lămpilor îndepărtate de cântar, iar în ultimele minute de cântărire, eu însumi m-am îndepărtat de cântar și am urmărit oscilația acestora în țeavă, am corectat poziția cârligului și m-am deplasat. departe din nou. Doar în aceste condiții se poate cântări, în alte condiții favorabile, exact în limita de sensibilitate a balanței, dacă această limită include zecimi de miligram. După ce mi-am examinat cântarul, după două-trei schimbări în poziția cârligului, am reușit să-l așez corect cu o precizie de jumătate de miligram; În același timp, constat că experimentele repetate mi-au arătat că în acest caz nu m-am înșelat niciodată cu o zecime de miligram. Transferul cârligului până când ajungeți la echilibru este plin. Diferitele încercări pe care le-am făcut în acest scop au fost în zadar când vine vorba de alcool mai tare de 80°/0 în greutate. Era sigur de sigilat, dar odată deschis, vasul sigilat era foarte incomod pentru extragerea în siguranță a lichidului din acest vas. Ultima observație a oscilațiilor a continuat până când oscilațiile au devenit mici, adică până când arcul descris de săgeată a fost egal cu 4-5 diviziuni. Fiecare cântărire a durat în acest fel nu mai mult de 5 minute, ceea ce depindea, printre altele, de faptul că încărcătura grosieră îmi era deja întotdeauna cunoscută dinainte. Imediat după prima cântărire s-a urmat a doua, pentru a nu avea nicio șansă de vreo modificare a greutăților.

Pentru a corecta fiecare cântărire a fost necesar să se cunoască greutatea a 1 metru cub de fiecare dată. vezi aerul. Pentru aceasta, după cum știți, se folosesc următoarele formule:

3 βΪ —β 1 8 QR ,
1+la '76Õ'
sau* 1

1 În general, greutatea de 1 cu. cm gaz umed
1 (H-QR}d+^QR
ei~e 1 + af ' ^760'

__ 1p ° 7
ei — e Π+Tt ' “TW 5

unde e înseamnă greutatea de 1 cu. cm aer uscat la 0° și 760 mm; a este coeficientul de dilatare al aerului la presiune constantă; t este

temperatura aerului; H este presiunea atmosferei, exprimată în milimetri din înălțimea mercurului la 0°; Q—umiditate pe unitate; R este presiunea vaporilor de apă la o temperatură £°; Z este greutatea (în grame) a vaporilor de apă conținut în 1 cu. cm de aer, care se determină chimic. Dacă volumul corpurilor cântărite este mai mic de 100 de metri cubi. vezi, așa cum a fost în cercetarea mea, și dacă condițiile experimentelor sunt obișnuite, atunci în limita 1 precizie la ïθ-mg, este suficient să cunoașteți e la a șasea zecimală (inclusiv), H - cu precizia de jumătate de milimetru, R cu precizia milimetrului, Q - cu precizia de 0,05 și cu precizie din a cincea zecimală, t cu o precizie de 0,2° C și Z la maximum miligrame pe litru de aer. În această limită, constantele sunt:
e = 0,001293;
a = 0,00366.
R la 15° = 12,7, la 17° = 14,4, la 19° = 16,4, la 21° = 18,5, la 23° = 20,9, la 25° = 23,6.
Când volumul obiectului de cântărit nu este mai mare de 50 cu. vezi atunci n 2
cu suficientă precizie poate fi recunoscut   așa cum poate fi văzut din cercetările lui Regnault și din ceea ce Miller admite în lucrarea sa deja citată, atunci
< "-i* e i+at ' 760
unde d este densitatea gazului în raport cu aerul pur. Deoarece aerul conține dioxid de carbon, este necesar, de fapt, să se ia d mai mult decât unitate, așa cum încearcă să determine Miller; dar eroarea în determinarea e, Q și H este atât de mare încât este inutil să introducem o astfel de corecție.

Dacă notăm cu Ht înălțimea observată a coloanei de mercur și dacă acceptăm (ceea ce nu duce la nicio eroare semnificativă în practică) temperatura mercurului egală cu temperatura aerului Z, atunci
I = OTRAVĂ 1 - ¿.0.0001795).
R este, de asemenea, o mărime care depinde de Z și, prin urmare, cunoscând temperatura direct observată și observând înălțimea barometrului în milimetri, se poate cunoaște deja destul de exact greutatea a 1 metru cub. cm de aer Pe baza acestui lucru am alcătuit un tabel auxiliar, care facilitează foarte mult calculele. Greutate (în grame) 1 cu. cm de aer, luând în considerare umiditatea și corecția barometrului. Prima coloană conține citiri ale barometrului în milimetri pentru citire directă, fără corecție pentru conversia la 0 °. În general, se poate accepta cu suficientă precizie (când V nu este mai mare de 50 cm cubi) ca greutatea de 1 metru cub. cm de aer la t°C și la presiunea observată I
a   oooosmshosmshaoch-h^s^ t — 1^ — 1t — 1^ — it — 1t — 1t — 1t — 1t — 1τ — 1τ — 1τ — 1
o a   iniocococor-rr-oooooooo ■h—< t—1 t—1 t—1 t—1 t—1
oooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooo
21°   O^G^OOOOOOOOOSMYOOOO COCOCOt^-t^-r^-t^-OOOOOOOOO t-1t-1t-1t-1t-1t-1t-1t-1t-1t-1t-1 oooooooooooooooooooooooooooooooooooooooo
0000
o 8   ιηοόΗ^οόΗ^^οωωοω -cocot^-r^t^-oooocooooo ŐΙ oooooooooooooo
oooooooooooooo 00000 0*0000000

0 Di OOQCOOOQCOOOimOOCJinOO o.o.o o·ooooooooooo la „N T“H T“H T“N t"H T“H t"H t"H t"H τ 4 ŎIŎI
oooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooo
O 00 sr^cw^oœcooœœ>c)CM o 0 00 00 00 0 0 0 0 0 0 0 t
o   [>·OO 00 00 0 00 000 ■'гH чт-ι'c-ч ^ч1cмCNCЧ CM cm<m
ooooooooooooooooooooooo
o CD OQt^-OCOCOOOQCOOCMLOOCM OOOOOOOOOOjHjHT^CN
^^ch^n^ch^ch^nSMSMSMSMSMSMSM
oooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooo
o vΓE Ч?4 OOOOOOOO'gЧ'gЧ^CMЙ^ ^-(^-(^^-(SMSMSMSMSMSMSMSM)
'chM OOOOCMOOCMinOCInOO^H oooooo^^^cmc^^^ ^^^smsZsmsmsmsmsmsmsm
oooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooo
II   SMchGSOOOOSM^SOOOOSM^O

ex = 0,001209 - 0,0000048 (Z - 10) + 0,0000016 (H - 740).

Propun o altă modalitate de a determina greutatea a 1 cu. cm de aer* Folosesc această metodă de mult timp, am verificat rezultatele de multe ori cu metoda de mai sus și am obținut întotdeauna rezultate absolut corecte, în limitele erorilor inevitabile. Dacă se cunoaște adevărata greutate P a unui corp ușor, dar voluminos, și dacă îi cunoaștem volumul, adică volumul de aer deplasat de acesta, atunci este ușor să găsim e1? cunoscând p, greutatea acestui corp în aer, deoarece

P = p + '>(V - £

unde V este volumul dispozitivului, n este ritmul. greutatea greutăților; De aici

Greutatea reală trebuie determinată prin mai multe cântăriri și corectată prin determinarea tuturor datelor necesare pentru corectarea cântăririi în aer (adică H9 Q și Z). Greutatea în aer p este determinată prin cântărire directă și nu este necesară o cântărire deosebit de atentă (de exemplu, la exact 1 mg și fără cântărire dublă), dacă V este mult mai mare decât volumul obiectului pentru care se determină greutatea . Volumul V este determinat în același mod ca cel descris pentru determinarea deplasării aerului (pagina 67). Nu este nevoie să corectați modificările de volum cu temperatura. Termenul mai poate fi considerat constant deoarece p se modifică foarte puțin; și, prin urmare, numitorul întreg este un număr constant *

În cercetarea mea, sunt folosite două astfel de corpuri ușoare voluminoase: o minge de sticlă sigilată și un cilindru sigilat din cupru aurit. Volumul primului la 20°C este egal cu

355,08 cu. cm, volumul celui de-al doilea = 406,20 cu. vezi Greutatea adevărată a primului = 24,9649, a doua 83,8950. Ultimele două determinări sunt media a trei cântăriri corectate în care s-a determinat chimic conținutul de umiditate al aerului și la care rezultatele nu au diferit cu mai mult de 0,0008. Prin urmare, pentru primul dispozitiv

_ 24,9649 -p
61 - 352,15'

iar pentru al doilea

1   395,15

La determinarea greutății de 1 cu. cm de aer prin această metodă, cu dispozitive de dimensiunea specificată, cea mai mare eroare nu este mai

mare de 0,000005; în consecință, o astfel de definiție este suficientă pentru o corecție precisă dacă volumul obiectului cântărit nu este mai mare de 30-40 de metri cubi. cm.
Astfel, într-unul din două moduri, greutatea cubului a fost determinată de fiecare dată. centimetru de aer, și de aici corecția pentru fiecare cântărire, deoarece greutatea adevărată este
? + ei(y + Y1_V2),
unde p este greutatea în aer, V este deplasarea aerului a vasului gol (pag. 68), este volumul lichidului în momentul cântăririi și
V2 este volumul greutăților (p. 9Q). Pentru a determina, trebuie să cunoașteți: capacitatea navei în care s-a făcut determinarea; temperatura 7' la care s-a făcut determinarea volumului; temperatura t în timpul cântăririi, care a fost determinată imediat după cântărire de către termometrul instrumentului (p. 93), și, în plus, era necesar să se cunoască coeficientul de dilatare al lichidului cântărit. A fost suficient să cunoaștem aproximativ toate aceste cantități și, prin urmare, pentru coeficienții de expansiune am adoptat următoarele valori medii, extrase din datele lui Kopp și Gilpin:

Tăria alcoolului ca procent din greutate
Concentrația medie aproximativă de alcool Coeficientul de expansiune aproximativ mediu în procente în funcție de greutate Coeficientul de expansiune
100 0,00106500,00083
90 0,00105450,00080
80 0,00096400,00074
70 0,00094300,00058
60 0,00089
Să numim acest factor cu L și să notăm cu v capacitatea vasului în momentul determinării volumului lichidului (acest v a fost determinat de fiecare dată pentru calcularea greutății specifice conform formulei (XVI), pp. 71 și 93), obținem:
V1 \u003d vC + (t - η k].
Dacă temperatura de determinare a diferit semnificativ de temperatura de cântărire (de exemplu, cu 20-30°C), atunci V\ a diferit semnificativ de v. Fără a lua în considerare această diferență, s-ar putea face o eroare semnificativă în bătăi. greutate.
< Corecția temperaturii, t. citirile termometrelor, este unul dintre cele mai esențiale accesorii ale majorității lucrărilor fizice și chimice precise. În acest scop, comparațiile cu termometrul meu normal și determinarea poziției de 0 ° mi-au servit.
Un termometru normal a fost făcut pentru mine de Geissler în Bonn în 1859. Sistemul dispozitivului său este același ca în toate termometrele Geissler, adică cu o scală internă din sticlă de lapte. Acest sistem poate fi preferat celui obișnuit, deoarece tubul termometrului este pregătit de către meșterul însuși din sticlă de calitatea dorită chiar înainte de fabricarea termometrului1 și se dovedește a fi mult mai uniform decât în termometrele obișnuite. Claritatea în citire, finețea diviziunilor și fragilitatea scăzută fac termometrele Gheissler foarte practice. Desigur, precizia depinde de execuție. Termometrul meu este făcut cu totul perfect
1 Prin urmare, există mai puține șanse de a avea urme de impurități în tub.

schismă. Diviziunile pe scară sunt egale, grad, lungimea unui grad este de aproximativ 3,3 mm, fiecare grad este împărțit în 10 părți prin mișcări subțiri. Scala variază de la -18 la -115 ° C. O verificare a diviziunilor scalei cu un catetometru a arătat că la -12 ° diviziunea nu este chiar aceeași cu celelalte, în timp ce în alte părți există acord perfect. Deoarece nu s-au făcut comparații sub -10°, aceasta este, desigur, o eroare aleatorie și nu afectează rezultatele. În 1859, după ce am primit un termometru gata făcut, i-am calibrat tubul, deși domnul Geissler m-a asigurat că, întâmplător, tubul era complet cilindric, așa cum se întâmplă rar, și că nu va exista nicio diferență față de calibrul pe toată lungimea lui care să depășească 0,05 ° C. Pentru calibrare, becul termometrului a fost atât de răcit încât a rămas doar cea mai scurtă coloană de mercur, iar apoi, prin agitare, această coloană a fost separată de restul de mercur. În mai mulți pași, a fost posibil să rupeți o coloană lungime de aproximativ un centimetru. Această coloană s-a mișcat când termometrul a fost înclinat și lovit ușor, dar aici, desigur, nu putea fi vorba de deplasarea pe distanțe egale. Încercările repetate au făcut posibilă mutarea aproape acelorași intervale. După fiecare permutare a picăturii, termometrul a fost plasat într-un canal suficient de orizontal pentru a menține picătura staționară, așa cum am verificat observând că poziția picăturii nu s-a schimbat după 2 ore. La fiecare poziție a picăturii, poziția capătului său inferior a fost notă în funcție de împărțirea scalei, iar lungimea picăturii a fost măsurată cu un microscop care se mișca în aripi, folosind un micrometru verificat. Acest aparat a fost realizat pentru mine de Salleron si este foarte convenabil pentru calibrari. Rotirea șurubului este egală cu o jumătate de milimetru, numărul de diviziuni ale cercului este de 250; dar precizia determinărilor nu depășește 0,004 mm, care, totuși, este mai mică de 0,0004 fracții din lungimea picăturii. Picătura a fost astfel trasă de la -2 la -f-1100 și înapoi la -5°. Pe măsură ce picătura se apropia de grade scăzute, becul termometrului s-a răcit pentru a lăsa spațiu pentru picătură să se miște.1 Când,

1 Desigur, ar fi mai convenabil să calibrați un tub neajustat, dar pentru tuburi la fel de subțiri precum tuburile Güssler, acest lucru prezintă multe inconveniente.

după o dublă încercare nereușită complet, s-a putut îndeplini toate cele de mai sus, s-au obținut 48 de definiții. Cea mai mare lungime s-a dovedit a fi de aproximativ 75°, și anume 9,243 mm; cea mai mică este de aproximativ 108° și anume 9,207; la 0°, lungimea picăturii este de 9,228.

Apoi am determinat poziția punctelor fixe: 0° s-a dovedit a fi la 0,080 și 99,702° (presiune 751,9 mm) la 99,805, deci 100° la 100,103 . A fost necesar să se împartă spațiul de la 0,080 la 100,103, adică 100,023 în 100 de părți de volum egal și să se determine punctele de scară corespunzătoare acestor volume. Am făcut următoarele. Am atribuit lungimea căderii în diferitele sale poziții la mijlocul căderii și pentru acest punct am determinat capacitatea unei diviziuni (grad) a scalei din lungimea căderii, luând capacitatea unei diviziuni la 0. ° ca unitate. Astfel am trasat o curbă; diviziunile scalei au fost reprezentate pe axa absciselor, ordonatele erau acele fracții care au

arătat diferența dintre capacitatea unei diviziuni a scalei (un grad al scalei) față de unitate. Luând aria (grafic: scara lungimii era de 5 ori lungimea termometrului, iar scara ordonatelor a fost luată: 1 mm egal cu 0,00001) între 0,08 și 100,103, am stabilit că lungimea unui grad adevărat este 1,000623, luând lungimea unui grad la 0° ca unitate . Apoi s-a dovedit a fi posibil să se facă toate corecțiile: de la 0.080 amânat
12   3
zone egale cu , -gy, '^q' » · · · Cotarile din suprafata totala, adica suprafete din 5.003115, 10.00623, 20.01246 etc., si au fost determinate abscisele corespunzatoare ordonatelor care inchide aceste zone. Cu o scară mare a imaginii și în absența acelei părți a zonei care corespunde unei capacități unitare, această definiție este destul de precisă și nu introduce erori noi, cu excepția acelor erori care sunt caracteristice acestui tip de observație. Împărțind tubul în acest fel în părți egale ca capacitate și egale cu un multiplu de grade, am determinat acele corecții care ar fi trebuit introduse în citirile termometrului meu în starea de atunci (0 ° la 0,080), de exemplu, la 0. ° corecție = -0,080, la 5° corecție = -0,073,

la 10° = -0,066, la 15° = -0,059, la 20° = -0,050; Tabelul întocmit în acest fel a făcut posibilă de fiecare dată o corecție pentru citirea unui termometru normal, dacă se cunoaște poziția de 0 °. De exemplu, recent poziția 0° a fost la 0,500 și, prin urmare, corecția la 0° este -0,500, la 5° = -0,493, la 10° = -0,486 etc.
Citirea citirilor unui termometru normal a fost făcută de fiecare dată de tubul catetometrului meu și, în plus, firul acestuia a fost plasat pe -g- (menisc) sub punctul superior al meniscului.
Această metodă de raportare elimină nu numai eroarea paralactică, ci și încălzirea atunci când observatorul se apropie; în plus, face posibilă citirea cu precizie a douăzecimii cu ochiul, adică aducerea preciziei de citire la 0,005 °, în timp ce cu un ochi simplu se poate distinge cu încredere nu mai mult de 0,03 °. Dacă s-au determinat temperaturile băilor, atunci băile au fost întotdeauna umplute până sus și termometrul a căzut cât mai departe în baie. Dacă nu a fost posibil să se facă acest lucru, atunci s-a făcut o corecție pentru temperatura coloanei de mercur care iese din baie. Se știe că această corecție este + p (T - t) 0,000153,
unde n este numărul de grade ocupate de coloana de mercur în afara băii; T înseamnă temperatura indicată de termometrul însuși; t este temperatura coloanei proeminente de mercur sau temperatura aerului aproape de mijlocul acesteia, iar 0,000153 este coeficientul de dilatare aparent al mercurului. Testele mi-au arătat că această formulă corectează destul de precis. De fiecare dată când a fost nevoie de o indicare precisă a temperaturii unei băi sau a unui lichid, s-a făcut această corecție.
Terminând descrierea unui termometru normal, voi indica gradul urmat de schimbarea lui la 0 °.

La 16 septembrie 1859, poziţia 0° era la 0,080; poziţia 100° la 100.103
16 octombrie »»»0,095»»»

15 februarie 1860»»0,200»»»
26 aprilie »»»0,335»»»
4 ianuarie 1861 "" 0,505 "" 110.110
5 martie 1863 ""0,500"". »
4 mai »»»0.500»»»
4 iulie »»»0.500»»»
17 aprilie 1864»»0.500»»»

Unele dintre definițiile intermediare (neînscrise separat), pe care le-am comparat în vremea mea cu cele anterioare, arată că această gradualitate s-a păstrat complet. Acum totul rămâne la 0.500°.

Termometrele folosite în munca mea au fost comparate cu temperatura normală în băi de diferite temperaturi, cu condiția ca bilele termometrelor comparate să stea una lângă alta, ca temperatura băii să fie cât mai constantă pentru o perioadă lungă de timp. timp și că modificarea temperaturii nu trebuie să depășească 0,05 ° C. Comparațiile s-au făcut la cele mai înalte și mai joase citiri ale termometrelor. Comparația termometrelor cu dispozitivele pentru bătăi. greutățile mi-au întâmpinat mari dificultăți pentru o lungă perioadă de timp, deoarece necesitau băi care să mențină o temperatură constantă foarte mult timp astfel încât temperatura lichidului din vas să devină aceeași cu temperatura băii. Dar vpo

În cursul anchetei s-a găsit un mijloc de a obține rapid un rezultat exact. Un vas gol, cu dopuri deschise și cu un tub de cauciuc pus pe unul dintre gât, a fost introdus în baie până când a ajuns aproximativ la temperatura, apoi gâtul liber s-a scufundat în lichidul de baie, iar aerul a fost aspirat din tubul de cauciuc, prin în care lichidul de baie a fost turnat în aparat. .

Apoi dispozitivul a fost întărit, iar temperatura termometrului său a fost imediat observată.

Astfel, cu ajutorul valorilor constante și a observațiilor asupra valorilor variabile, fiecare dintre următoarele sp. cântare. Pentru o privire de ansamblu asupra tuturor tehnicilor, pe

rețineți că întreaga definiție constă din două etape principale: determinarea volumului la o anumită temperatură și cântărire. Volumul se determină prin observație:

1) împărțirea tubului (sau a două) corespunzătoare părții inferioare a meniscului;
2) înălțimea meniscului;
3) temperatura lichidului (și a băii);
4) temperatura aerului în apropierea părții de mijloc a termometrului.

Definirea acestor valori servește la indicarea temperaturii și volumului lichidului prin intermediul unor valori constante predeterminate pentru fiecare instrument. Din cele spuse mai sus, întreaga metodă a acestei definiții este clară.

Pentru a determina greutatea reală s-a făcut:

5) echilibrarea aparatului cu o sarcină sau prima cântărire;
6) determinarea temperaturii lichidului în timpul cântăririi;
7) a doua cântărire, adică înlocuirea instrumentului cu greutăți și, în final,
8) determinarea înălțimii unui barometru, sau cântărirea unui vas care servește la determinarea greutății de 1 metru cub. vezi aerul.

Din aceste date s-a găsit mai întâi volumul adevărat, apoi greutatea reală a lichidului; prima a fost împărțită la a doua și a ieșit oud. greutatea lichidului la temperatura la care a fost măsurat volumul.
Așa am primit toate datele mele. În consecință, ele sunt corectate pentru dilatarea sticlei, neregularitatea termometrelor, pentru volumele inegale, pentru volumul meniscului, pentru inexactitatea greutăților și cântarilor și pentru cântărirea în aer și sunt legate de apă la cel mai înalt nivel. densitate.
Apoi, există încă câteva erori, asupra cărora ne oprim acum.
La determinarea ud. greutățile la temperaturi scăzute și ridicate ar trebui să introducă o corecție pentru diferența de temperatură dintre masa principală a lichidului și acea parte a acestuia, care, aflându-se în părțile superioare ale tubului GH, avea o temperatură mai apropiată de cea obișnuită decât cea a băii. Această corecție este însă atât de mică încât ar putea fi făcută aproximativ. De micimea acestei corectii depinde

două motive: de la apropierea temperaturilor la care au fost efectuate investigațiile mele de cele obișnuite și pentru că volumul lichidului conținut în tubul GZZ este neglijabil în comparație cu restul masei lichidului.
Cât de mare este eroarea menționată? Vom rezolva această problemă prin modificarea ud. greutatea pe neuniformitatea temperaturii în cea mai generală formă posibilă. Fie P greutatea lichidului, al cărui volum îl considerăm (conform definițiilor preliminare) egal cu V, presupunând că întregul lichid și întregul vas au o temperatură T°.
Din aceste date, constatăm că greutatea la temperatura T° este egală cu
Acest lucru nu va fi adevărat dacă o parte din lichid, și anume volumul său, egal cu W, are o temperatură t °.
S-ul pe care l-am găsit ar trebui să-l repare. Adevărat ud. greutatea va fi = 5 unde x înseamnă corectarea ud-ului găsit. greutate. Pentru a găsi această corecție, trebuie să cunoaștem coeficientul de dilatare al vasului a și coeficientul de dilatare al lichidului k. Dacă sunt cunoscute, atunci volumul pe care l-ar ocupa lichidul de volum W dacă ar avea o temperatură de 2 "°, iar nu Z°.Acest volum este egal cu
PK[1 + (Z - Z) Ar].
Volumul acelei părți a vasului în care era lichid ar fi
ţy[l + (ZZ)a],
și prin urmare, la determinarea volumului V în formula anterioară, am făcut o greșeală pe
W - VG [1 + (T' - t) (k - α)],
de unde rezultă că adevăratul oud. greutatea la Tõ va fi
C I____   R_R
V - W + W [1 + (T - U) (k - a)] . V + W (T - t) (k - a)

Dacă W este semnificativ mai mic decât F, atunci, extinzându-se într-un rând și neglijând mărimile de ordinul doi, obținem:
P   PW(Tt)(ka) .
+ w - y---------V2   »
p 0
sau, din moment ce = S, atunci deducem ca corectia ud. greutate
x=

Dacă luăm unul dintre instrumentele noastre, de exemplu E, și presupunem că determinările se fac la 71° = 0, că temperatura lichidului în toată jumătatea superioară (ceea ce nu va fi cazul în experiment) a GH tubul este chiar de 20° și, în cele din urmă, presupunând că avem alcool anhidru, constatăm că corecția în aceste condiții cele mai nefavorabile este egală cu

$x = 0{,}820 \quad 0{,}00104 = 0{,}000005$;

deoarece capacitatea jumătății superioare a tubului GH nu este mai mare de 0,008, iar coeficienții a = 0,000025, k = 0,00106.

Deci, eroarea menționată mai sus este atât de neglijabilă încât se află mult în limitele erorilor de observație; în realitate va fi și mai puțin, deoarece la 0° tubul GH a fost acoperit până la gât cu gheață sau zăpadă; la temperaturi de 10 şi 30°, la care s-au făcut şi determinările, această corecţie nu este mai mare de 0,000002.

Cunoscând aproximativ capacitatea tubului GH pentru fiecare dintre instrumentele mele, am introdus o corecție astfel încât să nu existe, dacă este posibil, chiar și cele mai mici erori permanente, care sunt mai dăunătoare pentru acuratețea concluziilor decât erorile nepermanente care dispar în timpul interpolării.

Această corecție minoră încheie seria de corecții pe care le-aș putea introduce în cantitățile pe care le-am determinat. Desigur, mai rămân, dincolo de aceasta, inexactități sau erori, parțial inevitabil legate de natura metodei în sine.Definiții, 8 D. I. Mendeleev

și parțial astfel încât nu există nicio modalitate de a corecta, din cauza lipsei de informații exacte despre natura anumitor fenomene. Ultima serie de erori include compresia care apare în lichide din acțiunea pereților dispozitivului asupra acestora și din acțiunea suprafeței libere. Existența acestei contracții este a priori certă, dar de fapt nu a fost măsurată și nu a fost încă dovedită în mod adecvat. Dezacordul dintre fenomenele de pilozitate și legea inversă proporționalității înălțimilor cu raza tuburilor este foarte îndoielnic, deși acest lucru este afirmat de Arthur, Bede, Plateau și mulți alții. Îndoiala este trezită de faptul că acești observatori nu și-au determinat erorile de observație, iar dintr-un studiu al lucrării lor este puternic să deducem că dezacordurile pe care le-au observat cu legea se încadrează în limitele erorilor inevitabile, în funcție de inexactitatea în determinarea acestora. razele, înălțimile, temperaturile și natura lichidelor. Studiind fenomenele de capilaritate în urmă cu patru ani, am acordat atenție acestei întrebări și nu am găsit nicio abatere de la legea de mai sus, deși metodele mele de determinare au fost mult mai bune decât majoritatea observatorilor fenomenelor de păr. Esența acestei întrebări este dacă un strat lichid care se îngroașă pe suprafața unui corp solid este măsurabil sau nemăsurat de mic. Teoria acceptă stratul ca nemăsurat de mic și obține rezultate care sunt în acord cu realitatea, ceea ce este respins de adepții de părerea că acest strat este măsurabil. În ceea ce privește experimentele de aderență a lichidelor la solide, definițiile de acest fel sunt foarte îndoielnice din cauza imposibilității de a avea suprafețe atât de bine umede ca în interiorul tuburilor capilare. Definiţia ud. greutățile ar putea rezolva problema. Dacă stratul de lichid comprimat ar fi măsurabil și dacă lichidul condensat pe pereți reprezenta cel puțin o a cincea diferență zecimală în bătăi. greutatea din partea necondensată, atunci ar fi posibil să deschidem diferența în

funcție de diferite definiții ale bătăilor. greutate, deoarece nu există nicio îndoială cu privire la diferența de condensare produsă chiar și de sticla în apă și în alcool. Să aruncăm o privire la această definiție. Să fie date două vase, să le numim primul și al doilea. Fie ca primul să aibă volumul V19, al doilea V2, suprafața (internă

nyaya) prima secundă 6>2 în pătrat. centimetri. Grosimea stratului condensat de apă este n (în centimetri), densitatea este 1-|-a, dacă 1 este densitatea apei. Fie grosimea stratului condensat de alcool m, densitatea d-\-b, dacă d este densitatea scirtului. Considerăm că temperatura este constantă și, pentru simplitatea calculelor, inengio la care sunt date bătăile. greutate, prin urmare, aproximativ 4°C. Dacă turnăm apă în primul vas, atunci un volum egal cu Og · u se va îngroșa lângă suprafața vasului; greutatea acestui strat va fi (1i). Volumul restului apei turnate va fi V\ - Oγη; greutatea sa \u003d v\ - Oxn, prin urmare\u003e greutatea · apă turnată
-OγΠ-γOγΠ (1 -1~ a), sau V ! -|~ Ogp a.,
În același mod, constatăm că greutatea alcoolului turnat este egală cu
Vd + O.-mb;
prin urmare, conform observației din primul vas, suntem bătuți. greutate
V]d -p Kl 4- Ogp a *
sau, știind că termenii care conțin OXì m, n, a și b sunt mici, atunci ud. obținem greutatea egală cu:
d-{- (mb - dna).
Pentru al doilea vas, suntem și noi bătuți. greutate scirt: d^^mb - dnă).
Diferența dintre definițiile din ambele nave va fi
(yj— V~Yy~~ dnaì-
Deci, cu cât va exista o diferență mai mare în raportul dintre suprafețele vaselor și capacitățile lor, cu atât bătăile ar trebui să difere mai mult. greutate. Baume, Robin și mai ales Gustav Rose1 și-au îndreptat de multă vreme atenția asupra acestui lucru
1 Pogg. Ann., 73, 1; 7ő, 403.

manie; acesta din urmă, chiar și prin experiență directă, a confirmat schimbarea beaturilor. greutate cu o creștere a raportului dintre suprafață și volum (luând solide de diferite dimensiuni: cristale și pulbere). Această concluzie am vrut să testez cu investigațiile mele despre oud. greutăți ale diferitelor lichide și, prin urmare, au comparat rezultatele acelor determinări în care au fost utilizate vase diferite pentru același lichid. Din câteva dintre definițiile mele anterioare, s-au găsit multe astfel de definiții; studiile actuale au găsit și până la 15 definiții care ar putea servi drept comparație. Pentru a face aceste comparații, aproximez
femeile au determinat rapoartele y pentru fiecare vas și au obținut un raport de 2,1 pentru vasul A; pentru B 2.3, pentru C 3.2, pentru D 2.3 și pentru E 1.8. Pentru fiecare pereche de definiții bate. greutatea găsită a fost diferența bate. greutăți (redusă la aceeași temperatură), nu a depășit 0,00006. Această diferență a fost împărțită la diferența

de rapoarte și . Au existat 42 de astfel de definiții, fiecare op-v 1
I2
diviziunea a dat
tb - ADN,
iar dacă această cantitate nu ar avea o valoare reală, atunci s-ar obține un număr mediu, scos din inevitabilele erori de observație. Media a 42 de determinări s-a dovedit a fi (minus) 0,0000023. Când am luat o singură definiție a alcoolilor, am obținut valoarea medie mnb - dna = + 0,0000008. Deci, dacă există o eroare de compresie pe suprafața vaselor, atunci aceasta este foarte mică. Judecând după numărul dat pentru alcooli, corecția bate. greutatea va fi de aproximativ 0,000002, ceea ce este cu mult în limitele erorilor de observare.
Primit prin metodele de mai sus bate. greutățile conțin erori. Să stabilim mai întâi valoarea lor cea mai mare pentru ocitele noastre. Cea mai mare eroare la cântărire, cu precauțiile care s-au luat la fiecare cântărire, nu poate fi

luați în considerare mai mult de 0,0003 g, deoarece nu s-a obținut o diferență mai mare la multe cântăriri. Eroarea medie de cântărire nu poate fi considerată mai mare de 0,0001.
Cea mai mare eroare în raportarea volumelor nu poate fi permisă * să depășească 0,2 diviziune a tubului; eroarea medie de acest fel este, desigur, nu mai mult de 0,07 diviziuni, deoarece zecimile dintr-o diviziune se disting atât de clar prin tub, încât nu se pot aștepta erori în ele.
Eroarea temperaturilor este diferită pentru diferite definiții. Pentru băile permanente, de exemplu pentru băile la 0° și aproximativ 15°, această eroare nu poate fi considerată mai mare de 0,02°, în timp ce eroarea medie nu este mai mare de 0,01°, deoarece citirea a fost clară și citirile nu sunt asociate cu brut erori. Pentru temperaturi în jur de 30 și 10°C, eroarea de temperatură este cu greu mai mare de 0,05°C. Bate schimbarea greutățile cu o temperatură pentru alcooli de la 30 la 60 ° / 0 greutăți pot fi luate ca număr mediu = 0,00075 și de la 60 la 100 ° / o = 0,00083. Pe baza acesteia, conform formulei (IX), calculăm pentru trei dispozitive C, D și E cea mai mare și medie eroare în sp. greutatea diferiților alcooli pentru determinări la 0 și 15°TD:
Pentru alcooli
de la 30 la 60%
Pentru alcooli de la 60 la 100%
Vasul C
Bate erorile greutate maximă - gât mediu
0,000079 0,000029
78 28
Vasul D greutate maximă - gât mediu
0,000045 0,000018
46 18
Vasul E
Bate erorile greutate maximă - gât mediu
0,000034 0,000014
35 14
În aceste vase s-au făcut majoritatea determinărilor.
Compararea rezultatelor obținute oferă un al doilea mijloc de determinare a erorilor variabile. La începutul muncii mele, aproape toate determinările mele au fost făcute în cel puțin două instrumente,

care au fost așezate una lângă alta în baie, sau una după alta. Făcând toate corecțiile necesare pentru comparație. niya, nu am primit niciodată ca urmare a ud. greutăți care diferă

mai mult de 0,00008,1 Majoritatea rezultatelor au fost consistente în a cincea zecimală, iar diferența a fost observată doar în a șasea. Așa, de exemplu, prima porțiune, strânsă la 24 iunie 1863, în timpul distilării unui amestec de var îndelungat cu alcool aproape anhidru, avea ud. greutate în vas D = 0,790344 la 19,10°, în vas E = 0,790389 la 19,05°. Traducând ultima definiție la 19,10°, obținem numărul 0,790347; diferența nu depășește 0,000003.
La determinarea ud. greutatea alcoolului anhidru, asupra căruia mi-am îndreptat atenția încă de la început, concluzia finală este formată din patru definiții care diferă cu cel mult 0,000018. Din această apropiere a rezultatelor obținute și din faptul că diferențele observate sunt mult în limita erorilor posibile teoretic, se poate trage o concluzie despre gradul de încredere în rezultatele obținute prin metodele descrise mai sus *
1 Inițial, necunoscând încă pe deplin proprietățile alcoolului anhidru, am obținut diferențe care au ajuns până la 0,00028; dar când a luat măsuri de precauție împotriva atragerii umidității în timpul umplerii vaselor, diferențe atât de mari nu au apărut niciodată.

Capitolul trei
DESPRE ALCOOL ANHIDROAL i
Comparând studiile privind alcoolul anhidru, întâlnim discrepanțe semnificative.
În 1795, Lovitz a obținut alcool anhidru prin distilarea repetată a celui mai tare alcool (greutate sp. 0,816 ° r), care stătea cu o astfel de cantitate (de 2-3 ori mai mare decât alcoolul) de potasiu pur calcinat, încât alcoolul a umezit doar acest lucru. sare. Lovitz a condus distilarea cu mare atenție, astfel încât distilatul să fie colectat lent, picătură cu picătură, luând primele porțiuni din distilare și, după a doua operație, obținea alcool de oud.
16
greutate 0,791 πρπτθ°P. Următoarele distilare, chiar și cu o lungă durată cu sare, nu au schimbat acest oud. greutate. Rachiul rezultat Lovitz a distilat cu grijă separat și a observat că diferite porții au același oud. greutate, din care a concluzionat că alcoolul primit este anhidru. Repetând experimentul Lovitz ori de câte ori este posibil
1 Cercetările mele asupra alcoolului anhidru au fost făcute în primăvara şi vara anului 1863. La determinarea bătăilor. greutatea cel mai adesea a trebuit să aibă băi cu o temperatură de aproximativ 20 ° C și, prin urmare, pentru ușurință de comparare, toate bătăile. greutățile, cu excepția celor la care este temperatura, sunt date la o temperatură de 20 ° C, luând apă la 4 ° ca unitate. Daca ud. greutatea a fost determinată la o temperatură de ζ°, apoi sp. greutatea la 20°C a fost găsită conform expresiei D ψ (20 - t) 0,000846, unde 0,000846 înseamnă o modificare a sp. greutate pe Io C, derivată din definiţiile lui Kopp, care în acest sens sunt foarte apropiate de adevăr.

urmând toate metodele lui, m-am convins de exactitatea perfectă a observațiilor sale, pentru că am primit alcool de oud. greutăți:
2a
0,78972 (u°C) nr. 1
Și
0,78980 »2
Potrivit lui Lovitz: 0,791 la ||°P, se dovedește că alcoolul său are 20 bate greutate 0,7899T°C. Dar un astfel de alcool nu poate fi considerat anhidru, deoarece se poate obține un alcool cu tărie mai mică. greutate.
Saussure, care a stabilit compoziția alcoolului anhidru, a obținut alcoolul anhidru prin distilare dublă fracționată a unui alcool foarte tare cu jumătate din greutatea sa de clorură de calciu. Saussure dă 1 bătăi de alcool anhidru. greutate 0,792 la ■C· °P, ceea ce corespunde cu 0,7909 la -^-°C.
Rezultatele lui Meissner (0,791 °C = 0,7899-^ °C), Richter (o.792 - Zu °C = 0,7909 °C), Gay-Lussac (0,7940 la ^ - °C = 0,7898 la °C1 sunt foarte apropiate de definiția Lovitz, deși acești observatori au folosit alte mijloace pentru a deshidrata alcoolul, și anume clorură de calciu și var nestins.
Dumas şi Bule2 au dat pentru alcool anhidru obţinut prin distilare repetată cu clorură de calciu, sp. greutate 0,7915 la 18° C. Nu se știe însă la ce temperatură au luat apa ca unitate. După toate probabilitățile, tot la 18 ° C. Apoi această bătaie. greutate ajustată pentru cântărire în aer = = 0,78903 la -ψ °C.
1 . Saussure. Annul lui Gilbert, 29, 1808.
2 Dumas et Boullay. Ann. cap. fiz., 36, 297.

Gouvenin și Delezenne dau cifre pentru alcoolul anhidru din nou de un fel diferit:
și reglat pentru cântărire în aer 0,79348 °C. Delesenne dă numere din care se deduce că la °C alcoolul său anhidru are sp. greutate 0,79370, care este egală cu 0,79361 la °C. Ambele numere sunt destul de apropiate, aparent obținute cu măsurile de precauție adecvate, ceea ce ridică îndoieli cu privire la corectitudinea lui Lovitsovsky și a altor numere similare.
L. Gmelin a preparat lui Munch alcool anhidru pentru determinările sale asupra expansiunii alcoolului.2 Munke dă acest alcool ud. greutate 0,8062 la -^ - °C. Folosind propriile definiții ale ex-20 alcool, constatăm că la - ° sp. greutatea alcoolului anhidru Munke = 0,7893. Acest număr este deja mult mai mic decât numărul lui Lovitz și al multor alții; totuși, se pare că ar trebui să facă o corecție pentru cântărirea în aer, apoi obținem 0,7895 20 OTT
la uC
Dintre ultimele observații, cele mai remarcabile sunt următoarele: Pierre3, în studiul său despre expansiunea lichidelor, a făcut și o determinare pentru alcoolul anhidru și a constatat că alcoolul anhidru are la ~ °C sp. greutate 0,81508. Folosind propriile sale date despre expansiunea alcoolului, obținem că la °sp. greutatea alcoolului anhidru este de 0,79777. Acest număr este foarte discutabil, chiar și prin simpla comparație cu datele de la alți observatori.
1 Gouvenain. Table exacte de pesanteur specific de mélanges d'alcool et d'eau. Dijon. Taur. sci. Ferrusac, 147, 1827.
2 Muncke. Gehler's physikalische Worterbuch, 10, 924, 1841.

3 Pierre. Ann. cap. fiz., 15, nr.3, 325.

Kopp,1 ocupat cu același subiect ca Pierre, dă pentru 0°
alcool anhidru la -θ- sp. greutate 0,80950, ceea ce corespunde, judecând după
20
conform datelor sale pentru expansiunea alcoolului la -°C, sp. greutate 0,79277 (ajustată pentru cântărire în aer).
Rezultatele Fones și Drinkwater, atât de consistente cu amestecurile de alcool cu apă, sunt, de asemenea, în concordanță cu alcoolul anhidru. Primul dă numărul 0,7938 la |^°F, al doilea 0,793811 la ed °F. Convertind aceste date la 4 - și corectând greutatea în aer, obținem numerele 0,79334 și 0,79335 și, folosind datele lui Kopp pentru expansiunea alcoolului anhidru, obținem 20
la -£ -0C bătăi. greutăți 0,78959 și 0,78958. Din nou o pereche de numere, foarte apropiate unele de altele, obținute aproape simultan, precum numerele lui Gouvenin și Delezenne, dar foarte diferite de cele date de acesta din urmă. Numerele de Fones și Drinkwater sunt foarte apropiate de numărul dat de Munch.
Poulier, dorind să știe care dintre numerele date de Gay-Lussac sau cea dată de Pierre, este mai aproape de adevăr, a determinat câteva porții de alcool anhidru, distilat de Fromi, și a găsit cifrele, 15.
atât de aproape de concluzia lui Gay-Lussac (0,7947 la °C sau 0,7898 la ψ °C) încât acceptă această concluzie ca fiind cea mai corectă.
Baumhauer a făcut și un studiu asupra alcoolului anhidru și a găsit greutățile 0,79407 și 0,79415 la y0 C; luând o medie de 0,7941, găsim,
20 o tt
folosind datele sale pentru a extinde că la °C bătăi. greutatea alcoolului anhidru = 0,7899 - un număr exact același cu Lowitz.
1 Corr. Pogg. Ann., 72, 1
2 Fouille t. Mem. de l'Acad. des sci. de l'Inst. de Fr., 30, 424.

Nu dau o serie de alte definiții pentru oud. greutăți ale alcoolului anhidru, deoarece ambele sunt mai puțin cunoscute și se încadrează în intervalul numerelor de mai sus.
Este suficient să comparăm aceste rezultate pentru a fi nehotărât cu privire la prima întrebare care trebuie rezolvată atunci când se începe studierea compresiei care apare atunci când alcoolul este amestecat cu apa. Alegând chiar și cele mai bune rezultate, observăm diferențe care pot avea un efect semnificativ asupra poziției punctului de cea mai mare compresie și, prin urmare, începând să investighez această problemă, am început prin a încerca să obțin alcool, al cărui anhidru aș fi sigur. , iar apoi am încercat să explic acele discrepanțe semnificative care sunt observate în rezultatele diferiților cercetători pe această problemă.
Pentru munca mea, a servit alcool de cereale, dintre care 15 găleți, cu o tărie de 71,6 ° / 0 (greutate), au fost mai întâi distilate într-un cub obișnuit, care servește la obținerea apei distilate. Această distilare a fost făcută în laboratorul de chimie al Institutului de Ingineri Feroviari. Alcoolul folosit in acest scop a fost obtinut de catre domnul academician Kupfer si eu de la depozitul de stat la ordinul obligatoriu al domnului director al Departamentului de Taxe Excesive. În timpul primei distilare, la alcool s-a adăugat o cantitate

mică de var și sodă caustică pentru a reține acizii și pentru a descompune esterii care pot fi în alcoolul brut. Primele distilate, și anume primele 10 găleți, au avut un ABV de la 86 la 75°/0 în greutate. Restul alcoolului era mai slab și mai puțin pur, deoarece înainte de distilarea sa se adăuga apă, ceea ce permitea distilarea uleiului de fusel în cantități mult mai mari decât în prima parte a distilării, care nu avea mirosul caracteristic vinului de pâine. Testele preliminare, mărturia Drinkwater și ieftinitatea materialului m-au obligat să folosesc var nestins pentru extragerea ulterioară a apei, de preferință față de alte materiale: potasiu, clorură de calciu (Saussure, Delesenne, Gay-Lussac și altele), sulfat de cupru calcinat etc. .

Pentru distilare ulterioară, a servit un cub de alcool al laboratorului chimic al Academiei de Artilerie. Acest cub este echipat cu un deflegmator și este înconjurat de o baie de aburi, ceea ce a făcut posibilă, mai degrabă decât într-un simplu cub, să se ajungă la punctul de retragere a apei. Angajamentul autorităților academice și al prietenului meu, L. N. Shishkov, șeful laboratorului, mi-a oferit posibilitatea în acest fel de a reduce semnificativ timpul de muncă. Consider că este necesar să remarc aici că am încercat să prelucrez o cantitate mare de alcool deodată, nu numai pentru a avea un aport de alcool suficient pentru muncă, ci și pentru a putea, la prelucrarea unor cantități mari, să investighez separat diferite porțiuni de distilare, care ar putea oferi o indicație asupra purității produsului rezultat.

În cubul menționat mai sus s-au făcut șase distilare cu ajutorul asistentului de laborator G. V. Vasiliev. Voi enumera scopul și rezultatele fiecăreia dintre aceste șase distilare.

Prima distilare s-a făcut fără impurități, în speranța purificării alcoolului prin reflux. În primele porții s-au obținut aproximativ 8 găleți de alcool, care aveau o tărie medie de aproximativ 86 ° / greutate 0. Ultima parte a alcoolului era mai slabă și avea încă un miros de fusel * și, prin urmare, nu a fost folosită pentru prelucrare ulterioară.

A doua distilare a fost efectuată cu cărbune proaspăt calcinat, peste o parte din care s-a amestecat alcoolul și a stat două zile. Scopul acestei distilare este de a îndepărta spirtul de fuel care poate fi conținut. Distilarea atentă a 8 găleți a dat puțin peste 6 găleți cu 90 până la 80 procente de alcool în greutate. În timpul acestei distilări la început, la starea cea mai rece a condensatorului de reflux, s-au colectat 2 litri din prima porțiune de distilare. Acest alcool avea o tărie de 9O|7°/o greutate. Ulterior, a fost distilat separat cu var într-un mod care va fi descris mai târziu.

Prin distilare triplă, din primele sale porții s-a obținut alcool anhidru, exact același cu cel obținut din restul masei, după cum se poate observa din 3 determinări de bătăi. greutate.

A treia parte a distilarii .... 0,789463 p ° 3
Al patrulea „nou ” 0,7894484
A treia „specială” 0,7894385

Acest lucru mi-a arătat că alcoolul de cereale nu conține nicio substanță care să nu se combine cu alcalii (și cărbunele) și este mai volatil decât alcoolul obișnuit. Această experiență a mai arătat că metoda de extracție a alcoolului anhidru nu face posibil să rămână în el alți alcooli, care sunt mai greu de volatilizat decât alcoolul obișnuit, deoarece altfel acest alcool ar fi conținut în ultimele porțiuni într-o cantitate mai mare decât în primul, sau în spate.
Amestecând alcool aproape anhidru cu o parte în greutate de alcool amilic pur și distilându-l mai întâi cu cărbune, apoi cu potasiu caustic și var și, în final, numai cu var, m-am convins (prin cinci determinări de greutate specifică de la Nr. 6 la Nr. 10) că alcoolul obținut prin metoda de obținere folosită de mine nu conține o astfel de cantitate de alcool fusel care ar avea chiar și cel mai mic efect tangibil asupra bătăii. greutate. Dacă masa de alcool conținea cel puțin 0,05 ° / o alcool de fusel (greutate specifică la y ° C = 0,8103 ^, atunci chiar și atunci alcoolul rezultat ar prezenta o diferență notabilă în determinarea greutății specifice
A treia parte   a distilarii .... 0,789462p ° 6
Al patrulea »   » 0,7894527
A cincea * »» 0,7894588
Primele două și ultimele două porții au fost colectate și din nou distilate cu var:
A doua porție
Al treilea "
0,789473 nr. 9
0,789445   10
A treia distilare a fost efectuată pe 1 pud de var neted, posibil pur, var și 3-4 lire de clorură de calciu bazică. Anterior, alcoolul a stat peste acest amestec timp de 30 de ore și a fost ușor încălzit.
Distilarea a fost efectuată cât mai încet posibil.

nostyu. Primele 5 găleți (în două distilare, deoarece cubul nu conținea tot varul și alcoolul) aveau o tărie medie de aproximativ 94 ° / 0 greutate. Pentru a extrage restul masei de alcool trebuia adaugata apa; alcoolul rezultat nu a mai fost folosit pentru cercetare. Această distilare a arătat că retragerea apei se face aproximativ prin acțiuni, că aproape tot varul reacţionează. Într-adevăr, 1 pud, sau 16,4 kg, de var poate conține o cotă de apă, aproximativ 5,3 kg de apă, iar 8,2 kg de apă au fost conținute în 6,2 găleți de 87 °/0 alcool consumat (adică, 63,3 kg), din care a fost var 5,2 kg, trecut în primul distilat aproximativ 3,0 kg apă. Cantitatea mică de clorură de calciu luată nu a putut fi luată în considerare.
A patra distilare s-a făcut cu 5 găleți (în două trepte) de alcool 94°/0, care au stat 2 zile într-un cub peste un pud de var. Au fost selectate aproximativ 4 găleți de alcool, care au avut o tărie de la 97 la 98,5 ° / 0 greutate. La început, alcoolul mai tare a fost distilat, apoi a devenit mai slab, apoi din nou mai puternic. Această distilare a arătat toată dificultatea de a scoate ultimele porții de apă.
A cincea distilare pe o nouă cantitate de var, care a fost luată din nou aproximativ un pud, a dat alcool de la 99 ° / 0 greutate la 99,9% (aceste măsurători au fost făcute cu un alcoolmetru Greiner). Din nou, alcoolul mai slab a fost distilat mai întâi, apoi cel mai tare. S-au dovedit mai puțin de 4 găleți cu un astfel de alcool.

A șasea distilare a fost efectuată pe un pud de var dintr-o singură mișcare, după ce alcoolul a stat timp de 2 nopți peste var. Alcoolul a fost luat la 99,4°/0. Toate bretele cubului au fost curățate cu grijă, înșurubate și mânjite. Un tub îndoit ermetic este atașat la frigider, așezat într-un dop care intră în recipient (sticlă). În acest dop a fost introdus un alt tub, care se termină într-un tub cu clorură de calciu, ceea ce a făcut posibilă eliminarea accesului umidității aerului. Cu această distilare s-au obținut 8 porții, fiecare puțin mai mult decât o găleată. De îndată ce receptorul a fost umplut, acesta a fost înlocuit mai degrabă cu unul nou și biletul a fost luat

a fost sigilat cu un dop de sticlă, bine lustruit. Un test cu un alcoolmetru Grainer al tăriei celei de-a treia porțiuni a arătat că acest alcoolmetru nu a fost corect, deoarece (după corectarea temperaturii) dispozitivul a arătat o tărie de 100,3 ° / o greutate. Acest lucru a finalizat distilarea într-o formă mare, deoarece într-un proiectil compus mare este imposibil să faceți toate elementele de fixare complet ermetice. Testele și distilațiile rămase au fost efectuate într-o formă mică. .
Inițial a fost determinat, deja de dispozitivul meu, cu toate precauțiile și amendamentele, batai. greutatea tuturor celor 8 portii. Pentru ușurință în comparație, greutățile sunt reglate la o temperatură de 20°C.
Prima portiune avea ud. greutate la -g °C =
0,79240 p ° I
Al doilea »»»»»0,7920012
Al treilea »»»»'»0,7918213
Al patrulea »»»»»0,7908114
A cincea »»»»»0,7906915
Al șaselea »»»»»0,7900216
Al șaptelea »»»»»0,7897317
A opta »»»»»0,7898518
Ultima porțiune a fost oarecum tulbure din cauza varului aruncat.
Pentru cercetări ulterioare, a șaptea și a opta porție mi-au servit în principal, iar la sfârșitul studiului, a șasea porție, pe care am distilat-o separat peste o cantitate semnificativă de var într-un balon mare și am obținut-o (aruncând prima parte a distilării) alcool în două porții care aveau oud. greutate:
20
0,78970 și 78948 la -£-oC nr. 19 și 20.
S-au încercat multe mijloace pentru a testa retragerea finală a apei; dar înainte de a descrie aceste experimente, trebuie remarcat că chiar la începutul lucrării și pe parcursul ei ulterioară, am reușit să observ mai multe circumstanțe care au avut un impact semnificativ asupra rezultatului acesteia: au făcut posibilă explicarea unor dezacorduri în rezultate.

tatakh relativ la bataie. greutatea alcoolului anhidru. De aceea este bine să încep descrierea lucrărilor mele cu o notă despre ele.
În primul rând, m-a frapat faptul că, se pare, nimeni care a lucrat cu alcool anhidru nu a avut încă în minte și anume că primele porțiuni din distilare au oud. urmeaza greutatea mai mult. La primele distilări de

băuturi spirtoase tari cu var pe care le-am făcut, se putea presupune că primele porții au conținut mai multă apă decât următoarea, deoarece în cub a rămas aer umed, deși era închis cu dop, că nu s-a luat suficient var. , că alcoolul nu numai că a acoperit varul, dar nivelul acestuia era mai mare decât varul și, prin urmare, evaporarea a avut loc mai întâi de la suprafață, adică din alcool care conținea apă. Acest fenomen s-ar putea explica și prin faptul că varul îndepărtează apa din alcool mai puternic la punctul de fierbere al alcoolului și, prin urmare, primele porții sunt cele care nu au fost expuse la capacitatea de absorbție deplină a varului. Desigur, aceste împrejurări au influență și asupra conținutului de apă în diferite porții, dar din ultimele distilare, mai ales din determinarea exactă a bătăilor. greutatea diferitelor porțiuni, a devenit clar că nu numai circumstanțele de mai sus determină acest fenomen. Pentru a clarifica fenomenul observat, prima porțiune (greutate specifică 0,79240) a fost distilată separat într-un balon conectat ermetic la un condensator și un receptor. Un tub cu clorură de calciu a fost introdus în receptor pentru accesul la aer uscat. În timpul distilării, s-au colectat 4 porții de volum egal, aproape aceeași cantitate a fost lăsată în balon ca și în fiecare porție. Oud. greutățile sunt:

Prima parte . 0,79253 la -y- °Cп ° 21
A doua " . 0,79242"22
Al treilea" . 0,79238"23
Al patrulea " . 0,79236"24

Aceste cifre ne convin că, chiar și fără var, într-un vas bine închis, fenomenul se repetă în aproximativ aceeași formă ca cea observată în timpul distilării porțiunilor mari.

Acest fenomen, așa cum mi-a devenit cunoscut mai târziu, a fost deja observat de Semmering1, care afirmă că atunci când conținutul de apă al alcoolului este mai mic de 2y°/0, alcoolul este mai întâi distilat la 97y°/0, apoi mai mult și mai anhidră. Faptele noi referitoare la distilarea amestecurilor de alcool și sulfură de carbon arată că un fenomen similar - distilarea în primele porțiuni ale substanței de mai sus la fierbere cu un raport cunoscut între cantitatea de substanțe care fierbe - nu este atât de excepțional. Nu intru aici într-o explicație a acestui fenomen [5], ci mă opresc asupra lui deoarece este de mare importanță pentru obținerea alcoolului anhidru. Acest fenomen a putut fi observat de alți observatori, după cum se poate observa din numărul lor, dar probabil că au considerat diferențele observate ca depind de inexactitatea observațiilor. Deci, de exemplu, Drinkwater a primit patru porții care aveau oud. greutate la ^°F:

I) 0,793836; II) 0,793806; III) 0,793798 și IV) 0,793804; a luat în medie 0,79381, în timp ce a avut o porție mai ușoară de alcool, și tocmai o treime, așa cum se întâmplă de obicei dacă distilatul este împărțit în 4 sau 5 porții. Poulier ia dat alcoolul său anhidru lui Fremy, care a împărțit alcoolul în trei părți, a distilat fiecare separat și a returnat două porții din fiecare parte, desemnând una dintre porții cu semnul ('). Poulier scrie că primele porțiuni au fost desemnate în acest fel, dar este foarte probabil ca icoana
au fost indicate porțiunile secunde, care pot fi văzute și prin compararea bătăilor. cântare.

Iată rezultatele lui Poulier (Nr. D nu a fost suficient și, prin urmare, definițiile

16 ott \ nu este făcut pentru temperatură °C):
Prima definiție.............
Al doilea „   ....
#2 #2   „#3#3”
79484   794687948779473
79502   794737949379475
Media pentru porțiunile nesemnate (probabil prima) este 0,794915, pentru porțiunile semnate (probabil a doua) 0,794722. Astfel, din
1 Rezultatele lui Sõmmering și Yelin îmi sunt raportate prin articolul Poggendorf în Liebig, Poggendorff und W õ h 1 ü g. Handwõrter-huch der Chemie, 7, 51, 1842.

Din primele mele observații, am făcut o regulă - să împart distilatul în porții și să monitorizez schimbarea în oud. greutățile acestor diferite porțiuni. Deși acest lucru a înmulțit munca, mi-a oferit ocazia de a câștiga încredere în rezultatele mele. Afirm că unul dintre motivele mărturiei contradictorii din ud. greutatea alcoolului anhidru este că până acum s-a acordat puțină atenție diferenței de bătăi. greutatea diferitelor porțiuni și că unul dintre motivele citirilor ridicate pentru bătăi. greutatea alcoolului anhidru este că primele porțiuni de distilare nu au fost aruncate, ci dimpotrivă, aceste porțiuni au fost cel mai adesea luate.
A doua împrejurare, care a avut și mai multă influență; decât primul, în continuarea lucrului cu alcool anhidru: o parte din alcoolul celei de-a șaptea porțiuni (greutate sp. 0,78973), care se afla în vasul E, am turnat în aparatul D pentru a face o a doua determinare. Această definiție m-a frapat prin diferența ei: sa dovedit la I^ots 0,79052. adică la -^-°C 0,79018   n°25
Convins repetând calculul că nu s-a făcut nicio greșeală, am început să caut cauza modificării observate a bătăilor. greutate (cu 0,00045, sau aproximativ 0,05 °/o greutate) și după diferite teste, s-a convins că o astfel de modificare se produce la fiecare transfuzie de alcool din două motive: din absorbția umidității din aer de către alcool și din dizolvarea aerul însuși în alcool. Lăsând deschisă o jumătate de oră o sticlă cu 100 g alcool, care avea oud. greutate 0,78973, am bătăi de alcool. greutate
20
0,78992 la °C p° 26
uh
Același alcool (100 g) a fost agitat timp de 5 minute la 18 ° C într-un balon cu dop bine măcinat, al cărui volum a fost de aproximativ 300 de metri cubi. cm si s-a dovedit a avea dupa ud. greutate
0,79007 la -^-°C nr. 27
Absorbția apei din aer și dizolvarea aerului în sine explică suficient această modificare a bătăilor. greutate. Numărul de gaz

a bulelor eliberate atunci când apa este amestecată cu alcool anhidru, înainte și după agitare, a arătat că, într-adevăr, în timpul agitației, se absoarbe mult oxigen și azot din aer. La amestecarea în volume egale de apă fiartă și alcool fiert, sau alcool obținut direct prin distilare, fie nu se separă bule de gaz, fie se separă doar câteva

bule: sunt ușor de numărat, deci puține dintre ele. Dacă, totuși, luăm pentru un amestec de alcool care a stat mult timp sau agitat cu aer, atunci separarea bulelor este lungă și numărul lor este foarte mare. Judecând din datele lui Bunsen1, se poate calcula că alcoolul anhidru poate conține 10,1 volume de azot și 6,3 volume de oxigen la 100 de volume de alcool la 15°C și o presiune de 760 mm. Se stie ca aceste gaze, cand sunt dizolvate, maresc bataia. greutatea apei. Același lucru trebuie spus despre alcool, așa cum se poate observa din experimentul următor. Din a șaptea porție se ia alcool, se fierbe într-un balon și se răcește fără acces la aer, deoarece în timpul fierberii balonul era închis ermetic cu un dop cu tub de clorură de calciu închis. Când alcoolul s-a răcit, în balon s-a introdus mai întâi aer uscat, apoi, cu toată precauția, printr-un sifon, și cât mai repede posibil (schimbând dopul), după cum s-a menționat la pagina 90, alcoolul a fost turnat în vas. pentru a determina ritmul. greutate. Această definiție a arătat că alcoolul consumat are UD. greutate

20

0,78975 la -=£- °C p° 28

Când s-a turnat alcool din balon pentru a determina ritmul. greutate, deschiderea liberă a sifonului a fost uscată și închisă cu un tub de cauciuc legat. Apoi aerul ar putea intra în dispozitiv numai prin clorură de calciu. Alcoolul din balon a fost pus în mișcare pentru a crește cantitatea de oxigen și azot absorbită. După o jumătate de oră de absorbție, alcoolul a fost turnat prin același sifon în același dispozitiv pentru determinarea bătăilor. greutate, care s-a dovedit a fi

20

0,78997 la °C p° 29

1 Bunsen. Gasometrische Methoden, p. 298.

9*

Că aerul a fost într-adevăr preluat în acest proces a fost clar din faptul că ultimul spirit a emis bule de aer. Absorbția de umiditate în timpul acestui experiment a fost redusă la o valoare foarte mică și, prin urmare, diferența observată în bătăi. scale, și anume creșterea bătăilor. greutatea pe 0,00022-, ar trebui atribuită în principal absorbției gazelor din aer. Absorbția umidității din aer este dovedită de faptul că alcoolul care stă mult timp într-un vas deschis devine din ce în ce mai slab.

Aceste observații mi-au oferit ocazia să explic o serie de neconcordanțe observate în definițiile ud. greutatea alcoolului, deoarece doar un Drinkwater, judecând după descrierea lucrării sale, a avut grijă să elimine umiditatea aerului, dar nimeni nu a încercat să elimine aerul dizolvat; mulți, precum Poulier și Baumhauer, au făcut chiar și definiții pentru oud. greutatea în vase deblocate și anume prin cântărire hidrostatică.

Absorbția observată a umidității și a aerului m-a forțat să ader la următoarele reguli în toate cercetările ulterioare:

1) De fiecare dată pentru definițiile unei zile date, pregătiți un nou alcool anhidru. Toate încercările de a păstra alcoolul anhidru au eșuat. Încercările de conectare cu diferite mijloace au fost complet nereușite: după două sau trei zile, diferențele de bătăi au fost deja observate. scale, vizibile chiar și cu definiții destul de aspre. Conservarea sub clopot peste var (nu peste acid sulfuric, pentru că

poate schimba alcoolul și îl absoarbe mult) a fost mai bună decât toate celelalte mijloace, dar nici asta nu a eliminat inconvenientul. A fost necesar să-l depozitezi într-un balon pentru a putea fi fiert pentru a elimina aerul, dar apoi a fost necesar să-l acoperăm cu un simplu dop, iar acest lucru reprezenta puțină garanție chiar dacă a fost depozitat pentru o perioadă scurtă de timp. Pentru conservarea pe termen scurt, sticlele de sticlă cu dopuri bine măcinate și umplute până la vârf cu alcool sunt mai bune decât toate celelalte mijloace. S-a încercat și lipirea, dar practic este incomod; mai mult, la deschiderea si introducerea dopului cu sifon (pentru transfuzie), a avut timp sa fie absorbit mult aer si umezeala, care depindea de agitatia inevitabila care apare in aceasta perioada. După ce am încercat aceste remedii, eu

s-a dus la faptul că nu a găsit un mijloc convenabil pentru conservarea alcoolului anhidru și, prin urmare, a evitat să-l conserve.

2) Folosiți alcool anhidru pentru cântărire, determinarea bătăilor. greutate etc. cât mai curând posibil după primire. Reducerea timpului, cu calmul în care au rămas tot timpul vasele cu alcool, a redus semnificativ absorbția de umiditate și aer. Alcoolul absoarbe oxigenul și azotul foarte lent dacă are o zonă mică în contact cu acestea. De aceea sticlele de sticlă în care s-a colectat alcoolul nu le-am folosit late, ci înalte, îngustându-se în sus, iar alcoolul a fost adunat aproape până la gâtul paharului. Totul a fost aranjat astfel încât astfel de baloane cu diferite porțiuni de distilare să nu fie supuse mișcării în perioada dintre distilare și utilizarea alcoolului. De regula, daca dupa cateva ore erau necesare portiuni din distilare, baloanele se puneau sub clopot peste var nestins pentru a elimina accesul aerului umed.

3) Toate transfuziile de alcool au fost efectuate cu mare atenție într-o atmosferă de aer uscat, evitând formarea de picături și jeturi, în plus, cât mai repede posibil. Dacă a fost necesar să turnați alcool dintr-un balon într-un dispozitiv sau să-l turnați într-un alt vas, atunci un dop uscat preselectat (care a fost ținut constant sub clopot peste acid sulfuric) a fost introdus rapid în gâtul balonului. Există două găuri în acest dop: capătul lung al sifonului este introdus într-unul, care este coborât în alcool cu clorură de calciu. Din capătul liber al acestui ultim tub vine un tub de cauciuc. Insuflând aer în acest tub, să forțăm alcoolul să se reverse prin capătul scurt al sifonului. Acest capăt scurt este bine lipit de unul dintre gâturile dispozitivului oud. cântare. Acest dispozitiv a fost uscat în prealabil, pe celălalt gât i s-a pus un tub de cauciuc, care se termină cu un tub cu clorură de calciu, iar când aparatul era gata, era conectat la o ramură scurtă a sifonului. Abia atunci a fost introdus în pahar dopul cu sifonul. Ramura scurtă a sifonului i s-a dat o astfel de îndoire încât dispozitivul atașat să aibă o poziție orizontală. Acest lucru a fost necesar pentru ca la umplere

nu se formează picături sau jeturi în dispozitiv; pentru ca alcoolul să nu se răspândească de-a lungul pereților, ci pentru ca alcoolul nou, curgător, să se îmbine sub stratul de alcool deja existent. În timpul acestei umpleri, alcoolul din balon nu a fost pus în mișcare, iar balonul s-a înclinat ușor doar la începutul umplerii, astfel încât

primul alcool care curge a format un strat de o suprafață inițial mică. Deși în descriere aceste tehnici de umplere par complicate, în practică nu prezintă niciun inconvenient, deoarece tuburile de cauciuc și ușurința proiectilului pentru ud. greutățile ușurează lucrurile. Dispozitivul este ținut cu o mână, cealaltă este liberă, iar cu ea se scoate tubul de cauciuc din tubul liber al dispozitivului și se introduce un dop în gâtul acestuia, blocând dispozitivul (pentru greutatea specifică) când este complet umplut. cu alcool.
4) A patra regulă pe care îi sfătuiesc pe cercetătorii alcoolului să o respecte este să testeze alcoolul anhidru pentru conținutul de aer amestecând o porție din acest alcool cu apă. Am respectat această regulă tot timpul, până când m-am convins că aerul nu are timp să fie absorbit în cantități notabile, nu numai în timpul progresului rapid al distilării, dacă doar cea mai mică coloană de apă rece din frigider acționează pentru răcire, dar şi când alcoolul se păstra calm în baloane umplute cu aproape până la vârf. Această absență a unor cantități apreciabile de aer în alcool proaspăt, ca să spunem așa, depinde, desigur, de absorbția lentă a gazelor de către lichide. Convins că, în condițiile descrise, spirtul nu conținea cantități apreciabile de aer, nu l-am fiert înainte de a-l turna, așa cum am făcut la un moment dat. Această operațiune este foarte incomodă, lungă și, prin urmare, este deja asociată cu dezavantaje de alt fel.
În continuare, consider că este necesar să descriu proiectilul de distilare care a fost folosit în majoritatea cercetărilor mele. S-a ales un număr semnificativ de baloane identice, cu o capacitate de aproximativ 2 litri. Deschiderile gatului sunt alese la fel, astfel incat se poate inlocui un balon cu altul fara a schimba dopul de conectare la frigider. Pentru a încălzi balonul, la început a fost folosită o mică baie cu inele, astfel încât încălzirea

produs de abur; dar aceasta și-a arătat curând toate inconvenientele și de atunci a servit drept încălzire o baie din fontă, cu diametrul și înălțimea de aproximativ 16 cm. S-a turnat atât de multă apă în baie încât nivelul ei era același cu nivelul de alcool în balon. Un termometru a fost plasat în apă între balon și peretele băii. Balonul și baia au fost fixate pe un suport.1
Încălzirea a fost efectuată cu o lampă cu alcool. Aici este necesar să se acorde atenție faptului că, cu toate metodele de preparare a alcoolului, este necesar să se observe că baia folosită pentru încălzire are o temperatură cât mai scăzută, numai așa cum este necesar pentru desfășurarea corectă a distilării. Dacă temperatura este peste 83-85 °, atunci chiar și cu var este imposibil să se obțină un astfel de alcool anhidru ca la temperaturi sub aceasta. Drinkwater a fost primul care a atras atenția cuvenită asupra acestei împrejurări, dar nu citează fapte care să facă necesară respectarea limitei indicate. Aceste fapte vor fi prezentate în paginile următoare.
Se introduce un dop în gâtul balonului. Capătul îndoit al tubului interior lung al Liebigoff (din sticlă și tuburi de cauciuc) al frigiderului este trecut în acest dop. Capătul inferior al acestui tub (desigur, după ce tubul din jurul lui este fixat pe el) este îndoit vertical în jos. La acest capăt al frigiderului se pune un dop, care se potrivește bine unui număr de sticle de sticlă monotone care serveau drept receptori. Aceste baloane au o capacitate de aproximativ 130 de metri cubi. vezi.Înlocuirea unui pahar cu altul s-a realizat foarte

rapid și ușor. În timpul distilării, balonul a coborât, alunecând de-a lungul capătului vertical inferior al condensatorului. A fost facut

1 Pentru toate distilarile, calcinarile, evaporarile, titrarile etc., este imposibil sa nu recomandam standuri metalice, foarte convenabile, durabile si ieftine de catre mecanicul Heidelberg Dzaga.

astfel încât alcoolul distilat să nu cadă în picături în recipient, ci să se acumuleze sub un strat din fostul alcool. Pentru ieșirea și intrarea aerului printr-un dop care fixează receptorul la capătul inferior al frigiderului, prin acest tub a trecut un tub, îndoit și se termină într-un tub cu clorură de calciu. Numai cu această aranjare a proiectilului de distilare a fost posibil să se reducă timpul de asamblare a pieselor, să se preia comodă porțiuni, să se elimine, dacă este posibil, accesul unor noi părți de aer umed și să se efectueze distilarea mai rapid sau mai lent ca dorit.

Desigur, nu am reușit imediat să ajung la metodele de mai sus și, prin urmare, multe experimente care au fost făcute mai devreme au fost notabile pentru dezacordul dintre rezultate. Aceste experimente au fost abandonate, unele au fost repetate, explicația pentru altele a devenit clară din faptele observate. În plus, dau doar o serie de concluzii finale cu privire la diferite metode de a elimina ultimele părți de apă din alcool.

Potasiu calcinat este un mijloc foarte bun de deshidratare a alcoolului care contine mai putin de 99°/0 apa, dar atunci nu functioneaza corect si cu toate eforturile cu potasiu nu am reusit 20
primi alcool avand ud. greutate mai mică de 0,78970 °C. Asa de de exemplu, distilarea celei de-a opta porții cu potasiu zdrobit, luată în asemenea cantitate încât alcoolul a umezit doar potasa, a dat următoarele rezultate (primele două porții nu sunt determinate):
20
A treia porțiune .... 0,78972 la - ° C p ° 30
Al patrulea " .... 0,78976"31

Comparând cu rezultatele primului test (p. 119) și cu rezultatele lui Lovitz, trebuie concluzionat că potasiu nu poate lua mai multă apă.

Clorura de calciu servește și ca un bun remediu inițial pentru luarea apei, dar nu înlătură ultimele urme. Alcoolul din prima porție a rămas timp de 3 zile peste clorură topită

calciu (per litru de alcool 1 kilogram de clorură de calciu). Cu distilare atentă, diferite porții aveau ud. greutăți:
Prima porție. . . ,. . , . 0,79031 la—°Cp° 32
Al doilea „.... . . .0.79002"33
Al treilea „.... . . .0.78980»34
Al patrulea „.... . . . 0,78963.”35
A cincea „.... . . .0.78965'»36
Al șaselea „.... . . .0.79047"37

La final, distilarea încetinise deja și a fost necesară creșterea temperaturii băii pentru a separa a șasea porție. Evident, în acest caz, clorura de calciu a cedat o parte din apă alcoolului. Porțiunile colectate separat din a patra și a cincea au fost distilate din nou peste clorură de calciu (într-un balon mic), prima treime a fost aruncată, a doua a avut ud. greutate:

20
la -^—°C 0,78967   nr. 38
Acest profit în bătăi. greutatea trebuie atribuită transfuziilor și micii cantități de alcool distilat. În orice caz, nu mă așteptam la un rezultat mai bun de la clorură de calciu și, prin urmare, am lăsat mostrele cu ea. Când toate metodele mele au fost stabilite ulterior, am făcut o altă distilare cu clorură de calciu. S-a luat a șaptea porție de alcool (care în stare proaspătă avea o greutate specifică de 0,78973), primele două porțiuni de distilare nu au fost determinate, iar următoarea a avut UD. greutate:
A treia   porțiune. . .. . . . 0,79000at — °Cp° 39
Al patrulea   ". . . . ., . . .0.78962"40
A cincea   ". . . . . 0,78960"41
Al șaselea ". . . . . .0.78992"42
Rezultatul este atât de asemănător cu cel precedent, încât nu există nicio îndoială că, prin metodele folosite, clorura de calciu nu dă alcool cu bătăi mai mici. greutăți mai mari de 0,78960. Este adevărat că acest spirt este deja mai anhidru decât cel care se obține în formă mare și prin potasiu,

.dar cu var se obtine o mult mai mare si mai multa siguranta de obtinere decat cu clorura de calciu. Diferența dintre aceste rezultate de la Gay-Lussac și altele este neglijabilă, dacă doar presupunem că nu a împărțit porții. Delesenne, Gouvenin și alții au primit un ud mai mare. greutate, desigur, pentru că nu și-au luat măsuri de precauție, fără de care obții întotdeauna mai mult de 20
bate greutate. Rezultatul lui Dumas și Boulet este mai mic decât al nostru (0,7890 la -°C; p. 120) cu cel puțin 0,0006; dar trebuie remarcat că Dumas și Boulay, într-o altă parte a memoriilor lor despre eterul 1, oferă definiții pentru oud. greutatea chiar și a eterului însuși, pentru studiul formării căruia a fost întreprinsă toată munca, cu doar trei zecimale și, prin urmare, trebuie să presupunem că acuratețea rezultatelor lor nu ajunge la a patra zecimală. Mai mult, ele nu oferă o indicație asupra temperaturii la care apa este luată ca unitate, iar acest lucru poate avea un impact asupra modificării sp. este deplin acord cu definiția lui Gay-Lussac și a altora, dacă presupunem (ceea ce, totuși, este puțin probabil) că Dumas și Boulay și-au atribuit oudul. greutate la apă la cea mai mare densitate și corectată pentru cântărire în aer, deoarece atunci obținem 0,7898 la ^ °C.
Vitriolul albastru ars a dat aceleași rezultate ca și clorura de calciu. Porțiile primite aveau bătăi. greutăți:
Prima porțiune .... 0,79022 la - ° C p ° 43
Al doilea „   0,78970”44
Al treilea »   0,78961»45
Al patrulea „   0,79000”46
Acest rezultat este mai bun decât cel al Drinkwater, care a obținut (cu vitriol albastru) porțiuni de 0,79470 și 0,79472 la ^°F, sau 20 reglat pentru cântărire în aer 0,79038 la - °C.
1 Ann. cap. fiz., 36t 299, 1827; bate greutatea eterului 0,713 la 20°C.

Vertelot și Saint-Gilles, în studiul lor foarte remarcabil despre formarea esterilor1, recomandă utilizarea alcoolului anhidru. distilare cu oxid de bariu (barit anhidru). Ei recomandă aceeași substanță ca mijloc de indicare a alcoolului anhidru - oxidul de bariu se dizolvă în alcool anhidru și îi conferă o culoare galbenă. Ca mijloc de ambele tipuri, oxidul de bariu este de puțin folos. Dacă se ia puțin oxid de bariu pentru testare, atunci fenomenul nu este clar, se obține un reziduu (probabil carbonat de barit); dacă luați puțin mai mult (de exemplu, o jumătate de gram pe cilindru de testare), atunci în alcool care conține puțină apă, după un timp apare o culoare galbenă, deoarece baritul ia mai întâi apa; dacă alcoolul a fost cu adevărat anhidru, atunci și fenomenul nu are loc imediat, ci după un timp, deși unul mai scurt. Ca mijloc de îndepărtare a ultimelor urme de apă din alcool, baritul are principalul avantaj față de var, că la barita poți recunoaște formarea alcoolului anhidru prin apariția unei culori galbene. Dar această culoare galbenă arată aproape începutul descompunerii alcoolului. S-a luat alcool pentru experiment. greutate
20
0,7896 la - °C, obţinut prin distilare cu var.

În două baloane, oxidul de bariu a fost stropit cu acest alcool și amestecul a fost lăsat singur la temperatura obișnuită. Timp de 6 ore nu s-a observat o colorare vizibilă (seara pare să fi apărut, dar era imposibil de sigur), dimineața culoarea lichidului dintr-un balon era ușor galbenă, în celălalt galben-portocaliu. Primul lichid a fost distilat imediat și a dat porții care au avut oud. greutate: 2

1 Berthelot et Péan de Saint-Gilles. Ann. cap. fiz., 45, 46, 1862.

2 Prima dată când am distilat cu barită, am primit oud. greutate 0,78963, care, desigur, depindea de faptul că porțiunile nu au fost împărțite și nu s-au luat măsuri de precauție împotriva absorbției apei și umidității. Frigăruia sfătuiește să scurgeți alcoolul îngălbenit din baritic, dar această transfuzie nu este sigură de absorbția umidității și, prin urmare, nu a fost folosită de mine.

Prima: porție. . . . . 20 4°C p° 47
Al doilea ". . . . . 0,78953"48
Al treilea ". . . . . 0,789472"49
Al patrulea " . .0,789460"50
A cincea » · . . . . .0.789453"51
Al șaselea " . . . 0,789458"52

Acest rezultat a fost deja obținut la distilarea cu mesajul a dat alcool de un ud la fel de mic. greutate.

După o săptămână, alcoolul a fost distilat cu barit într-un alt balon. Culoarea alcoolului era deja portocalie. Prima și ultima porție nu au fost stabilite.

A treia porțiune .... 0,78953 la - ° C p ° 53
Al patrulea „............ 0,78956” 54
A cincea „............ 0,78950” 55

Acest lucru mi-a arătat că există un motiv pentru schimbarea, deși foarte mică, în alcool când stau mult timp în picioare cu barita. Intre beneficiile folosirii baritei, de remarcat ca se poate folosi putin (am avut cam 200 de grame pe litru sau cam asa ceva de alcool), rezultatul va fi totusi bun daca se iau toate precautiile si daca se distila de indata ce un galben. apare culoarea. Varul ar trebui să ia mult și nu există niciun semn care să arate formarea alcoolului anhidru. Recent,

am adăugat întotdeauna o bucată de barită la tei, iar acest lucru a făcut posibil să se judece lipsa de apă după aspectul unei culori galbene.

În 1859, în laboratorul de la Wurtz, am auzit că pentru a obține alcool anhidru, alcoolul este tratat cu sodiu și distilat cu o cantitate mică de sodiu. Studiind fenomenele de capilaritate și expansiune a lichidelor, am preparat astfel alcool anhidru. În practică, această metodă este incomodă, deși rapidă. Oud. greutatea alcoolului rezultat a fost apoi determinată de mine de două ori și a dat numerele 0,79459 la °C și 0,79456 la 0 °C,

16 41° 20°
adică înseamnă 0,794575 la —— sau 0,79154 la .

Presupunând că motivul obținerii unui oud atât de mare. greutatea a constat în manipularea nemulțumită de atentă a alcoolului în timpul umplerii, distilării etc., am testat din nou metoda indicată de obținere a alcoolului. Pentru a face mai convenabil, sodiul nu a fost folosit într-o stare separată, ci într-un aliaj cu mercur. Amalgamul de sodiu oferă multe avantaje: rămâne tot timpul la fund, reacționează uniform, nu emite hidrogen la temperatura obișnuită cu alcool anhidru (dacă umiditatea nu este absorbită) și cu alcool, chiar având ud. greutate 0,790 -^°C, separă hidrogenul; pe tot parcursul distilării, dă hidrogen, care este mult mai puțin solubil în alcool decât azotul și oxigenul etc. Ușurința preparării și toate operațiunile cu amalgam de sodiu vorbesc în favoarea preferinței sale pentru sodiu. Pentru experimente a fost utilizat un amalgam cristalin care conţine aproximativ 8°/0 sodiu.

20
Când s-a luat alcool greutate 0,790 - ^ - ° C, apoi prima porție obținută în timpul distilării (o oră mai târziu, când separarea hidrogenului s-a oprit aproape complet la temperatura obișnuită), a avut sp. greutate:

20
Prima porțiune .... 0,78962 la - ° C p ° 56
Al doilea „ .... 0,78970” 57

Cu altă ocazie s-a luat alcool la 97,5°/0 greutate; a dat următoarele rezultate:

Prima porțiune .... 0,78993 la —— °Cp ° 58
A doua " . . .. 0,78983"59
A treia » .... 0,78974"60

Aceasta arată că într-o oarecare măsură amalgamul acționează rapid și bine, dar sub 0,7896 nu dă alcool.

1 Sodiul, deși mai greu decât alcoolul tare, plutește la suprafața sa datorită separării rapide a hidrogenului; în alcool anhidru, sodiul se scufundă la frig, dar se ridică când este încălzit din același motiv.

La distilarea cu amalgam de sodiu, se observă că mercurul este distilat constant împreună cu alcoolul, din care o picătură mică se acumulează în receptor. Observând acest lucru, am testat reacția alcoolului - s-a dovedit a fi ușor alcalină. Adăugarea unei cantități mici de acid sulfuric și evaporarea întregii mase au arătat că alcoolul rezultat conține un compus de sodiu și, prin urmare, s-a format un precipitat de

sare sulfat de sodiu. Aceasta arată că sodiul, fie sub formă de metal sau sub formă de etil sodiu, fie pur și simplu sub formă de oxid apos, distilează parțial cu vapori de alcool. Nu poate fi atribuită dizolvării sifonului din sticlă, pentru că atunci ar exista sifon în alcoolul altor preparate (și nu era acolo); nici aruncarea, deoarece vaporii de alcool trebuie să se ridice cel puțin la o înălțime de 25 cm și trebuie să treacă printr-un lichid care se acumulează constant în partea superioară a frigiderului și de acolo curge parțial înapoi în balon. În orice caz, aceste fapte m-au făcut să renunț curând la metoda de îndepărtare a apei cu ajutorul amalgamului de sodiu.

Rămâne să descriem experimentele cu var; dar s-au făcut atât de multe încât ar fi plictisitor să enumeram toate încercările. Mă duc direct la cele mai importante rezultate.

Teiul trebuie să fie uleios, tare acționează foarte încet; trebuie sa fie proaspata, astfel incat sa nu existe amestec de hidrat, altfel ultimele portii se obtin cu mai multa apa decat de obicei. Bucățile de var trebuie să umple balonul astfel încât nivelul de alcool să fie sub suprafața varului. Testele de trecere a vaporilor de alcool aproape anhidru prin var au fost nesatisfăcătoare, probabil pentru că proiectilul a ieșit destul de complicat. Un amestec de alcool și var într-un vas bine închis (dop de cauciuc) durează foarte mult timp, dar starea îndelungată la temperatura obișnuită nu aduce niciun beneficiu în raport cu tăria alcoolului rezultat; daca se da alcool la 99°/0, atunci dupa doua zile de stat se obtine acelasi rezultat ca dupa 7 luni. Dacă amestecul nu a stat mult timp, de exemplu, două sau trei ore, atunci înainte de distilare,

trebuie ținut la o temperatură de aproximativ 50-60°C cel puțin o jumătate de oră, altfel varul nu va lua toată apa. În orice caz, pentru a obține un spirt cu adevărat anhidru prin intermediul varului, nu trebuie doar să luăm toate măsurile de precauție descrise mai sus, ci să aveți și spirt de oud. greutate nu mai mult de 0,792 °C. Dacă alcoolul este luat mai apos, atunci nu se poate fi sigur că se obține alcool anhidru. Această împrejurare se explică printr-o examinare mai atentă a fenomenelor care însoțesc distilarea alcoolului cu var. Dau de exemplu definitia batailor. greutăți ale diferitelor porțiuni.

Alcoolul 95,5 ° / 0 greutate a stat timp de trei săptămâni cu var:

Prima porție. . . . .. . 0,79206 la p° 61
Al doilea ". . . . .. . .0.79007"62
Al treilea „...... . 0,78993"63
Al patrulea ". . . . . 0,78990"64
A cincea ". . . . .. . .0.78990'»65
Al șaselea ". . . . .. . .0.79005"66
Al șaptelea ". . . . .. . .0.79083"67

Alcool din a șaptea porție (greutate specifică aprox.
2 zile cu var luat in asemenea cantitate incat alcoolul nu
tei înaripat:

Prima porție. . . . . 0,78963 la --y-°Cp° 68
Al doilea „...... .0,78946"69
Al treilea „...... .. 0,789442"70
Al patrulea „...... .0.789456"71
A cincea „...... .0.789442"72
Al șaselea „...... . 0,789473"73

Aceleași condiții experimentale, dar nivelul de alcool a fost de 2-3 cm din stratul de deasupra bucăților de var:

Prima porție. . . nr 74
Al doilea ". . . ,. . . . 0,78963"75
Al treilea ". . ·• . · . 0,789528"76
Al patrulea '". '. . ., . . .0.789463"77
A cincea ". . . .. . . .0.789460"78
Al șaselea ". . . .. . . .0.789537"79

Toate experimentele arată că în timpul distilării într-o baie nu mai mare de 83-85°, dacă întregul distilat este împărțit în 6-7 porții, primele două porțiuni au sp. greutatea este mai mare decât următoarele porții. Motivul trebuie căutat, în primul rând, în faptul că în prima porțiune se află toată apa care era în aer și pe pereții aparatelor; în al doilea rând, că prima încălzire favorizează eliberarea apei. Un alt fapt general care este mult mai puțin înțeles este că ultima porție are un oud mai mare. greutate decât înainte. Presupunând că acest lucru depinde de faptul că alcoolul este capabil să ia apa din hidratul de var la o anumită temperatură, am făcut următorul experiment: am turnat puțin 20 de grame de apă într-un balon umplut cu var pentru a stinge o parte din var, apoi a șaptea porție de alcool a fost turnată, amestecul a fost lăsat timp de 2 zile și a fost depășit:

Prima porțiune nu este definită.
Al doilea » .... 0,79025 la --T-°Cp° 80
Al treilea „.... . . . 0,79008"81
Al patrulea „.... . . .0.79036"82
A cincea „.... . . . 0,79049"83

Evident, în comparație cu definițiile de la 69.70, 71 și 72, că alcoolul a luat apa din var. Când s-a dovedit acest lucru, a devenit clar de ce alcoolul se dovedește a fi apos la sfârșit: raportul dintre cantitatea de alcool și apă crește foarte semnificativ la sfârșitul distilării și, prin urmare, se eliberează mai mult din aceasta din urmă. De asemenea, se poate presupune că atunci când se obține ultima porțiune, încălzirea masei crește și, prin urmare, modifică rezistența relativă a compușilor binari formați din apă, alcool și var. În orice caz, însă, nu există nicio îndoială că legea maselor aici, ca în toate reacțiile, are propriul său sens: fenomenul variază în conținut relativ între apă, var și alcool. Fără să investighez mai îndeaproape acest fenomen, am căutat până acum doar o metodă bună în practică – probabil pentru a obține alcool de un anumit oud. greutate.

În aplicarea tuturor metodelor și precauțiilor de mai sus, aruncând prima, a doua și ultima porțiune,

luând alcool nu mai puțin de 0,790 bătăi. greutate (la °C^, puteți fi sigur că obțineți alcool cu o anumită greutate
de la 0,78944 dr 0,78946 la °C

Deoarece diferența de 0,00002 este în limitele erorilor de observare, limitele indicate caracterizează un alcool specific,

Deci, este posibil, prin distilare cu bartztoy și var, să se obțină probabil același alcool, care are oud. greutate
20 °C
0,78945 at

Întrebarea este, conține apă sau impurități?
Această întrebare m-a ocupat multă vreme și am încercat diferite moduri de a o rezolva. Unele metode încercate și testate (determinarea presiunii vaporilor, greutatea specifică a vaporilor etc.) s-au dovedit a fi complet inaplicabile; nu le descriu. Alte metode de testare au dat rezultate neclare sau îndoielnice, de exemplu, testul cu barit, încălzirea cu esteri medii uscați într-un tub etanș (metoda Vertelo), testul cu zinc etil etc. Toate aceste încercări, deși costă mult timp, nu merită descrise, deoarece nu au dat rezultate exacte la un test comparativ al alcoolilor cu bătăi. greutate 0,78945 și 20
0,7897–0,7896 la -^-°C. Cu toate acestea, mai sensibilă decât toate celelalte teste a fost încălzirea cu un ester mediu uscat. Dar trebuie remarcat faptul că obținerea unui eter mediu uscat, cum ar fi aceticul, este o chestiune foarte dificilă dacă este necesară absența absolută a apei, ceea ce este ușor de recunoscut aici - prin simpla încălzire într-un tub etanș timp de câteva ore la 150-200°C. °. Dacă există un mic amestec de apă, eterul va deveni acid. Dacă eterul uscat mediu este amestecat (sub rezerva tuturor măsurilor de precauție pentru eliminarea umezelii) 10 D. I. Mendeleev

cu alcool ud. greutate 0,78945, apoi chiar și după încălzire timp de 30
4 ore (în trei intervale) reacția rămâne medie. Daca 20
ia alcool oud. greutate 0,790 la - °C, apoi după 4 ore apare o reacție, deja clar destul de acidă; dar dacă luăm alcoolul intermediar, rezultatul este îndoielnic, ceea ce se explică ușor prin cantitatea foarte mică de acid care se poate forma.
Cea mai pozitivă dovadă în favoarea anhidrului și, în general, a purității alcoolului, care la 20 ° este sp. greutate 0,78945, consider următoarele:
Un astfel de alcool nu dă mai multă apă varului, indiferent de cât timp este încălzit cu el. În timpul distilării alcoolului, în locul recipientului, s-a pus un balon cu var, care tocmai fusese din nou calcinat și răcit sub clopot peste acid sulfuric (când primele două porții fuseseră deja distilate). A treia, a patra și a cincea porție de la două distilare au fost colectate în acest balon. Balonul a fost echipat cu un condensator ascendent care se termină într-un tub lung de clorură de calciu. În această stare, aparatul a fost încălzit într-o baie de aburi, astfel încât a avut loc o distilare foarte rapidă, dar vaporii s-au îngroșat și au căzut înapoi. Această încălzire a continuat timp de 3 ore, apoi încălzirea a fost redusă astfel încât doar puțin alcool să ajungă în fundul frigiderului, iar în această stare încălzirea a continuat timp de 6 ore.Apoi balonul a fost astupat și legat și lăsat peste noapte la temperatură. de aproximativ 40 ° C.
Dimineața s-a făcut distilarea și s-au obținut porții:

Mai întâi	0,789502 la —— °Cp° 84
A doua	0.789443»85
Al treilea	0,789453-86
Al patrulea	0,789447"87

A doua dovadă este cea mai elementară, dar în același timp una dintre cele mai puternice; Aceasta este distilarea alcoolului separat. Din două distilare, porii medii au fost colectați într-un balon.

cu toată precauția posibilă. Oud. greutatea unui astfel de amestec, determinată în vasele D și E, a fost:
20
0,789452 și 0,789463 la -^-°C nr. 88 și 89
Medie 0,789457. Acest balon a fost distilat imediat și produsele colectate au ajuns la 5 porții. Oud. greutățile lor erau după cum urmează:
În primul rând , . . 0,78963 la — °Cp° 90
A doua ... .0.789450"91
În al treilea rând . . . eu . . . . 0,789463"92
Al patrulea ..··»·.. . . . 0,789443"93
În al cincilea rând , . .0.789453"94
Prima porțiune și-a primit umiditatea, desigur, din aer, pereții instrumentelor etc., totuși următoarele porțiuni reprezintă, în limita erorilor de observare, exact aceeași bătaie, greutate, pe care a avut-o alcoolul luat. Media ultimelor patru porțiuni este 0,789452.
Repetarea acestei experiențe m-a convins că în timpul distilării alcoolului oud. greutate 0,78945, nu se formează alcool mai ușor și mai greu. Dacă iei alcool oud. greutate 0,7900-0,7896, atunci diferența dintre produse este foarte clară, primele două sau trei (și ultimele, cel puțin într-o mică măsură) porții au cea mai mare bătaie. greutate de peste 20
ca urmare a. De exemplu, distilarea alcoolului 0,78962-ξ-°C, care a fost obținut prin utilizarea clorurii de calciu și colectat din diferite distilații (porțiile au fost ținute sub clopot cu clorură de calciu și înainte de determinarea greutății specifice, amestecul lor a fost fiert și răcit în o atmosferă uscată); aceste distilare au dat următoarele cifre:
Prima porție ♦ ... . nr 95
Al doilea ". . . · ·. .0.78975>>96
Al treilea » · ♦ . . .. .0.78960"97
Al patrulea " . . 0,78962"98
Trebuie remarcat faptul că alcoolul anhidru obţinut cu var are un miros caracteristic special, slab, care este de numai 10 *

observat la cel mai tare alcool, obtinut printr-o simpla distilare a alcoolului purificat. Acesta din urmă are un miros foarte slab, blând, ca să spunem așa, de esteri.
În mod remarcabil, atunci când varul anhidru este distilat separat, acest miros este redus semnificativ. Niciuna dintre porții nu are acel miros înțepător, care era înainte în toată masa. Din aceasta, ar trebui să se tragă concluzia că substanța mirositoare a alcoolului este diferită de aceasta și este amestecată cu aceasta în cantități atât de nesemnificative încât o scădere semnificativă a acesteia nu afectează ritmul. greutate.
A treia și, bineînțeles, cea mai bună dovadă a purității semnificative (în limita preciziei determinării greutății specifice) a alcoolului anhidru obținut cu var este că amestecarea acestui alcool cu apă dă alcool exact aceleași proprietăți ca și alcoolul obținut direct prin distilare. din alcool purificat* Fones a facut acest test. În cercetările mele există o confirmare clară a validității acestui fapt. O comparație a numerelor obținute de mine cu numerele Gilpin arată că există un acord complet în limitele acurateței observațiilor mele și ale lui. Dar această comparație nu este încă pe deplin concludentă,

deoarece Gilpin este caracterizat de erori destul de semnificative.
Trei observații separate, întreprinse în mod intenționat de mine în acest scop, au arătat că, în limitele exactității observațiilor mele, băuturile spirtoase se dovedesc a fi identice: dacă sunt obținute din alcool anhidru sau preparate prin amestecarea apei cu alcool tare distilat din alcool slab purificat. Faptele care servesc pentru aceste comparații și o parte din comparațiile în sine sunt prezentate în ultimul capitol și, prin urmare, nu mă voi mai opri asupra lor.
Pentru a completa informațiile necesare despre alcoolul anhidru, am stabilit, luând toate măsurile de precauție cunoscute, acesta. temperatura de fierbere. Conform a trei definiții, după corectarea temperaturii mercurului și a înălțimii barometrului (folosind datele lui D? Egno), a fost:
78,302; 78,3C0 și 78,307°,

cu o precizie de 0,01°. În consecință, este mai mare decât cea (78,28°) determinată de Regnault din cercetările sale asupra presiunii de vapori a alcoolului anhidru. Diferența este neglijabilă și, poate, depinde de puritatea incompletă a alcoolului folosit de Regnault, și poate și de termometre.
Pentru a determina expansiunea alcoolului s-a folosit metoda baterii. cântare. Deoarece cele mai precise observații pot fi făcute la 0° și la temperatură obișnuită, aceste determinări s-au făcut predominant.
Prima definiție a celei de-a patra porții, deja menționată la nr. 87:
Oud. greutate la -°C 0,806263 p° 99
» »»0,789979(87)
» »» °C 0,782683100̃
Această determinare se face în vasul E și implică o eroare medie de cel mult 0,00002.
A doua determinare în aparatul E. Alcool din a treia porțiune menționată la nr. 92:
Oud. greutate la - £ - °C 0,806260 p ° 101
» »»-^-°C 0,797979102
» »»°C 0,793620103
» »»°C 0,789455(92)
Pentru a treia și a patra determinări s-a luat alcool din a patra porție dintr-o distilare specială. A treia determinare este în aparatul E, a patra este în aparatul D. A treia determinare:
Oud. greutate la θ °C 0,8Ô6250 p° 105

Oud. greutate la 0,793521 p° 106
» »» °C 0,781013107
A patra definiție.
Oud. greutate la °C 0,806243 n° 108
» »»°C0,797553109
» »»I^ots0.789485110
» »»ots0.780247111
Interpolând prin metoda celor mai mici pătrate și ținând cont că în a șasea zecimală, în orice caz, există deja o eroare, obținem o expresie pentru ud. greutatea alcoolului anhidru, referitor la apa la cea mai mare densitate:
dt = 0,80625 - 0,0008340/ - 0,00000029/2.

Ôto expresie dă bătăi. greutatea alcoolului anhidru:
La 0°C
»   5
»   10
»   15
" 20
» 25
»   30
UD
»
»
»
»
»
»
greutate 0,80625
» 0,80207
» 0,79788
» 0,79367
» 0,78945
» 0,78522
» 0,78096.
Să comparăm expansiunea alcoolului anhidru astfel determinată cu rezultatele altor observatori: Kopp, Gay-Lussac (după calculul lui Poulier), Munkke și Baumhauer.
Volumul de alcool anhidru la diferite temperaturi, luând volumul la 0 ° C ca unitate, conform mai multor observatori:

După Gay-Lussac (Poulier) După Munk, După Kopp, după Baumhauer, după definițiile mele
La 10° C -1.010441.010521.01031.01049
» 15 1.014721.015861.015851.01561.01585
» 20–1.021381.021281.02101.02128
» 301.030941.032711.032421.03211.03238
În marja de eroare a definițiilor mele (aproximativ 0,00005), numerele pe care le-am obținut sunt identice cu numerele Kopp și, prin urmare, corecția (referință, p. 119) făcută conform datelor lui Kopp se dovedește a fi destul de corectă. Cu toate acestea, acest acord a fost neașteptat pentru mine, pentru că Kopp avea alcool de la alți 20 bate greutate, și anume: 0,79277 la ° C, adică mai apos. Acest acord poate fi atribuit fie întâmplării, fie unei ușoare modificări în expansiunea alcoolului la adăugarea unei cantități mici de apă. Din cercetări ulterioare s-a dovedit că acesta din urmă este adevărat.
În descrierea metodelor de obținere a alcoolului anhidru, am atins acele motive care, în opinia mea, explică diferența dintre rezultatele mele și cele ale altor observatori.
Aceste motive explică suficient diferențele observate și, prin urmare, fără să mă opresc asupra acestui subiect, trec la rezultatele determinării bătăilor. greutăți ale amestecurilor de alcool cu apă în apropierea punctului de cea mai mare compresie. Prezentarea acestui subiect nu va ocupa prea mult din timpul cititorilor mei, deși în implementarea practică m-a costat nu mai puțină dificultate decât dezvoltarea problemei alcoolului anhidru.

Capitolul al patrulea

DESPRE CEA MAI MARE COMPRESIUNE CU APAR LA DIZOLUȚIA RECIPROCĂ A ALCOOLULUI ANHIDR ȘI A APEI

Comparând definițiile diferiților observatori și ținând cont de cea mai mare eroare în observațiile lor, putem concluziona că cea mai mare compresie are loc la 44-49°/0 greutate de alcool. Pe această bază, dorind să determin cât mai exact compoziția acelui amestec de alcool și apă, care la diferite temperaturi corespunde cu cea mai mare compresie, am investigat amestecuri care conțin de la 40 la 50% alcool anhidru. Acest studiu constă din două părți principale: prepararea amestecurilor și determinarea oud-ului acestora. greutate. Voi descrie primul, al doilea. prezentate în al doilea capitol.

Pentru amestecare s-au folosit vase speciale din sticlă ușoară fabricate de Geissler din Sankt Petersburg, cu o capacitate de 100 până la 150 de metri cubi. cm, cu ambuteiaje usoare (gol in interior). O atenție deosebită a fost acordată minuțiozității măcinării plutei. Inițial, au fost determinate deplasarea aerului și greutatea absolută a fiecăruia dintre cele trei vase utilizate. Pentru amestecare s-a folosit apă distilată, special preparată, fiartă și fără aer, deoarece a fost răcită într-un balon1 etanș în timpul fierberii. Anhidru

1 Baloanele pe care Riting le-a pregătit anul trecut nu erau potrivite pentru aceasta - apa a dizolvat o cantitate notabilă de sticlă; Am folosit baloanele pe care le-am cumpărat din Heidelberg, pentru că s-au dovedit a fi potrivite

alcoolul pentru amestec se prepara în aceeași zi și se păstrează cât mai scurt. La infuzarea acestuia s-au luat toate precautiile descrise in capitolul anterior. Mai întâi, apa a fost turnată printr-un tub care venea de la fundul balonului în care se afla apa și ajungea la fundul dispozitivului destinat amestecării. Acest lucru a eliminat într-o oarecare măsură absorbția aerului de către apă. Cantitatea de apă turnată a fost determinată aproximativ în avans de capacitatea vasului folosit pentru amestecare, de înălțimea stratului de apă. Am turnat apă înainte de alcool, pentru că este mai puțin volatil și mai greu decât alcoolul. Zayi-may stratul de jos, ea nu s-a amestecat cu alcool după ce l-a turnat. Această lipsă de amestecare a fost necesară pentru a evita încălzirea, care ar necesita răcire înainte de cântărire și, prin urmare, ar întârzia cântărirea după adăugarea de alcool.

După ce s-a turnat cantitatea corespunzătoare de apă, s-a cântărit vasul cu apă, s-a notat temperatura și starea barometrului și s-au obținut astfel cantitățile necesare pentru a determina greutatea reală a apei. Metoda de ponderare și corecție este aceeași cu cea descrisă în capitolul al doilea.

Când vasul cu apă a fost cântărit, s-a turnat alcool anhidru cu toate precauțiile până la un anumit volum. Pentru această transfuzie s-a folosit metoda descrisă la pagina 90d, cu diferența că capătul liber al sifonului folosit pentru transfuzie a fost introdus într-unul din orificiile dopului potrivite pentru gâtul vasului folosit pentru amestecare. Într-o altă gaură se fixează un tub, care se termină într-un tub cu clorură de calciu. Alcoolul trebuia turnat cu un jet, dar jetul era îndreptat spre perete într-un unghi, astfel încât să nu existe stropi. Alcoolul turnat s-a așezat într-un strat deasupra apei. Fără să se amestece, un vas cu apă Şi

nym. Acum Riting mi-a livrat mostre de sticlă dintr-un nou preparat. Baloanele livrate s-au dovedit a fi din sticlă, care este complet insolubilă în condiții experimentale obișnuite.

alcoolul (desigur, blocat imediat după ce a luat vasul cu alcool) a fost transferat la balanță și cântărit. Un test special a arătat că, în acest caz, temperatura amestecului crește cu cel mult 0,5 ° C, ceea ce are un efect redus asupra acurateței corecției cântăririi. Sa calculat volumul de apă și alcool (care este necesar pentru corectarea cântăririi). din greutatea si temperatura lor, observate imediat dupa amestecare baloane din care se toarna alcool si apa. Deci, în calcul, toate ponderile sunt corectate pentru ponderea în aer. Dacă se face o eroare cu această corecție din cauza unei determinări insuficient de precise a volumului lichidului cântărit, atunci această eroare va răspunde la un procent cu o valoare foarte mică, deoarece întreaga corecție pentru cântărirea în aer nu depășește 0,008 procente în greutate. .
Deoarece greutatea amestecului de alcool și apă nu a fost niciodată mai mică de 90 g, atunci, determinând cea mai mare eroare procentuală, similar cu p. 0,0005, și atunci când cântăriți un vas cu apă și alcool, acesta = = 0,002, Și o astfel de eroarea procentuală va da cu alcooli de la 40 la 54 ° / 0 greutate, diferența de bătăi. greutatea nu este mai mare de 0,000010 și, prin urmare, eroarea în procente, în orice caz, ar trebui considerată foarte mică în comparație cu eroarea în bătăi. greutate.
Imediat după ce s-a încheiat cântărirea apei și a alcoolului, lichidul din vas a fost mai întâi amestecat cu agitare ușoară pentru a vedea dacă bulele de gaz au fost separate în timpul amestecării sau nu. Dacă s-au observat bule (ceea ce s-a întâmplat de două ori), atunci amestecul nu a fost folosit pentru cercetare, deoarece conținutul de azot și oxigen din alcool crește semnificativ greutatea acestuia, și anume; dacă 50 cm cubi de alcool absorb cea mai mare cantitate (pentru o temperatură de 15 ° C) de azot și oxigen, atunci greutatea lor va crește cu aproape un centigram. Dacă nu luăm în considerare această circumstanță, putem avea o eroare de până la 0,02 procente. Când nu s-au separat bule în timpul primei amestecări atente, apoi amestecarea a fost efectuată mai întâi prin rotație

vas aproape de ax (pentru ca alcoolul sa nu intre in spatiul dintre pluta si pahar), apoi prin simpla agitare, care a durat aproximativ doua minute si se repeta dupa un anumit interval. • Aceasta, desigur, a introdus aer în soluție, dar absorbția aerului de către alcoolii apoși este foarte mică și lăsarea acestuia pentru o perioadă, sau orice altă metodă de amestecare, atrage mari erori de la evaporarea alcoolului.
Vasul cu amestecul după agitare a fost plasat direct în gheaţa topită pentru răcire. Din când în când era scos și zguduit. Când amestecul s-a răcit, s-a umplut cu un vas pentru oud. greutăți în același mod ca la determinarea bătăilor. greutatea alcoolului anhidru. Bătăile și greutățile au fost determinate mai întâi la -0°, apoi la aproximativ 10°, aproximativ 15°, aproximativ 20° și aproximativ 30°. Pentru unele amestecuri, determinarea s-a făcut în două vase. Pentru unele amestecuri s-au făcut și determinări în instrumentele G și F la temperaturi de aproximativ -15° și la temperaturi de aproximativ 40 și

50°; dar aceste definiții nu sunt complete, conțin (există o eroare destul de semnificativă în determinarea temperaturii (deoarece băile nu sunt constante), necesită repetare și, prin urmare, nu le dau acum, sperând să le pun în ordine în curând, revizuirea, completarea Și mai ales determinarea greutății specifice apei și alcoolului la temperaturi atât de scăzute În ciuda erorilor considerabile pentru o temperatură de -15°, cea mai mare compresie calculată la această temperatură, judecând după observațiile mele, are loc în același loc cu pentru alte temperaturi, operațiuni prelungite (cinci determinări ale greutății specifice) ale oricărei modificări perceptibile a greutății specifice a alcoolului (datorită evaporării), greutatea specifică a fost determinată de două ori pe a doua oară la o temperatură aproape obișnuită (15 ° C); s-a dovedit că diferențele observate nu au depășit erorile limită de observare.

Enumerez rezultatele numerice obținute pentru temperaturi de la 0 la 30°C, începând cu alcoolii care conțin cel mai puțin alcool anhidru. Toate ud. greutățile sunt legate de apa la cea mai mare densitate.

I. Definiții care conțin alcool în aparatul D: 39,890% în greutate anhidru alcool;

La 0 ° C greutate sp. 0,949543 p ° 112
» 9,78»» 0,942900FROM
» 15.20»»Ò.939077114
» 25,83»» 0,931258115

II. Alcoolul care conține 40,137% în greutate alcool anhidru „are sp. greutate (definiții în instrumentul E):

La 0°Cud greutate 0,949101nô 116
» 10,72»» 0,941802117
» 14,39»» 0,939171118
» 17,37»» 0,937029119
» 20.01»»0.935081120
» 30,72»» 0,927042121

Același alcool, definiții în aparatul D:

La 0°C bate. greutate 0,949078p° 122
» 14,40 »» 0,939168123

III. Amestec care conține 42,003% alcool anhidru în greutate; definiții în instrumentul E:

La 0° C greutate sp. 0,945620 p° 124
» 10,42»» 0,938323125
» 15.01»»0.934970126
» 20.30»»0.931Õ37127
» 31,20»» 0,922656128

Același alcool, dispozitiv F:

La 0 ° C, greutatea sp. 0,945631p ° 129

Același alcool, dispozitiv G:

La 0° C greutate sp. 0,945617n°130
» 15,93 »»0,934298131

IV. Conținut de alcool anhidru 43,807 % în greutate, determinări în instrumentul E:

La o ° cUD greutate 0,942091 p ° 132
» 10,13»» 0,934883133

„ 15,98”. „0,930500134
» 30,05»»0,919643135
V. Conținut de alcool anhidru = 44,992% în greutate, determinat în aparatul E:
La o ° greutate cud 0,939791 p ° 136
» 9,78»» 0,932720137
», 15,17»»0,928638138
» 20,30»»0,924715139
» 30.02»» 0.917Yu2140
Același alcool, dispozitiv G:
La 0°C bate. greutate 0,939781 p° 141
Același alcool, dispozitiv E, determinare de verificare:
La 15,23 ° C bate. greutate 0,928620 p° 142
VI. Conținut de alcool anhidru 45,723%, instrument D:
La 0°Cd. greutate 0,938333 p° 143
» 10.10»» 0.930950144
» 15.30»»0.927008145
» 21.02»»0.922580146
» 29,83»» 0,915659147
VIL
bor E:
Conținutul de alcool anhidru 46,170% în greutate, la-
Când O ° p bate. greutate; 0,937420p° 148
» 10,32»» 0,929871149
» 14,83»» 0,926408150
» 20.10»»0.922321151
»> 29.93»t»0.91.4592152

Același alcool, în același dispozitiv, după un mic adaos de alcool de același procent, se stabilește verificarea:
La 0°C bate. greutate 0,937417 p° 153
» 15.10 » » 0.926209154
Același alcool, dispozitiv F:
La 0°C bate. greutate 0,937435 p° 155
Același alcool; dispozitiv G:
La 0°C sp. greutate 0,937402 p° 156
VIII. Procent de alcool anhidru = 47,925; dispozitiv E:
La 0 ° C greutate sp. 0,933750p ° 157
» 11.01 »»0.925548158
» 15,83 »» 0,921829159
» 19,93 »»0,918611160
» 30,70 »» 0,910101161
IX. Conținut de alcool anhidru = 49,504% din greutate, dispozitiv D:
La 0°C bate. greutate 0,930451 p° 162
» 9,97»» 0,922942,163
» 14,93»» 0,919095164
» 20.02»»0.915089165
» 30,09»»0,906768166
(Definiția la 30,09°C este îndoielnică, deoarece în jurnal * a existat o ambiguitate în cifrele scrise).
Același alcool, dispozitiv F:
La 0°C bate. greutate 0,930437 g'° 167
Același alcool; dispozitiv G:
La 15,02 ° C bate. greutate 0,919024 p° 168

X. Procentul de bor anhidru D:
alcool = 50,275; la·*
La 0°C bate. greutate0,928825p° 169
» 10,12»» 0,921137170
» 15,20»»0,917189171
» 20.08»»0.913320172
» 30,18»» 0,904963173
pregatit pentru
această definiție',
în raport cu paharul din care a fost luat fără-făcut a fost definiția oud-ului său. greutate. Okaza-la 15,10° C = 0,793602, sau la 15° = 0,793686, nedreptatea îndoielii. eu aduc asta
E:
Alcool anhidru, luat din a treia porție dintr-o distilare specială. Din moment ce aveam îndoieli cu privire la alcoolul apos, apoi elanul, acel oud. greutatea așa cum se arată
fapt, ca unul din multele, care m-a convins constant că, acționând după metoda stabilită în capitolul al treilea, se obține în mod constant alcool anhidru din același oud. greutate.
XI. Procent de alcool anhidru 51.830 în greutate; dispozitiv
La 0° C greutate sp. 0,925482 p°174
»10.01 »» 0.917830175
»14,80 »» 0,914083176
»21.30 »» 0.908903177
»30,69 »» 0,901213178
XII. Alcool anhidru la 100 părți în greutate 53,935; la-
bor E:
La 0°C greutate sp. 0,920870 p°179
»10,20 »» 0,913008180
»14,91 »» 0,909271181
»21.23 »» 0.904183182
»30,00 »» 0,897008183
Iată faptele care au servit la tragerea concluziilor acestui capitol. Ulterior, în timp ce făceam restul observațiilor date în capitolul următor, am făcut câteva schițe

observații în același interval; Nu le citez, pentru că nu sunt complete și nu mi-au servit pentru concluzii despre poziția punctului de cea mai mare compresiune.
Pentru a face datele calculate comparabile, a fost necesar în primul rând să le aducem la aceleași temperaturi: 0, 10, 15, 20 și 30 °. Din moment ce ud. greutățile într-un spațiu între 40 și 54°/0 se modifică destul de regulat cu temperatura și anume, în limitele acurateței observaționale, a doua diferență (la intervale egale de temperatură) pot fi deja luate ca constante, apoi pentru interpolare* s-ar putea mulțumi cu expresia
= ó*q —|- cit -j— bí?.
Din moment ce am avut nevoie doar să fac mici ajustări la oud. greutate, deoarece temperaturile de observare sunt apropiate de cele pentru care s-a cerut să se găsească ritmul. greutate, am încercat să simplific și mai mult interpolarea. În același timp, am vrut să evit pe cât posibil la calcularea oricăror cantități a căror eroare ar fi

diferită de eroarea pe care o dă experiența și, prin urmare, am procedat astfel: nu am interpolat cele mai multe bătăi. greutăți și diferențele lor finite pentru un interval egal cu 1°C. Diferența găsită este legată de temperatura medie. Totodată, am introdus și observații la temperaturi scăzute (circa -15°C) și la temperaturi ridicate (de la 30 la 50°), pe care, din cauza incompletitătii lor, nu le-am dat în paginile anterioare. Deci, de exemplu, pentru

42,003% esență de date:

Pentru —15,25° CV 95534.2

» 0»>>94562,3 (media de trei)

» 10;42»»93832.3

" 15,47""93463,4 (media a două)

» 20.30»»93103.7

» 31.20»»92265.6

» 38,70'»»91666,3,

» 50,30»»90706.2

(În acestea, precum și în toate calculele ulterioare, se presupune că greutatea specifică a apei este de 100.000, ceea ce facilitează calculele). Din ele deducem că:

La -7,6° T diferența finală = -64,8

» 5.2»»—70.1

» 13,0»»—73,0

» 17,9»»—74,4

» 25,7»»—76,8

» 35,0»»—79,9

» 44,5»»—82,8

Modificarea acestor diferențe este destul de adevărată, în acuratețea observațiilor, este exprimată prin ecuația unei linii drepte

a-\-jp;

și de aceea, la interpolare, m-am mulțumit cu doi termeni. Interpolarea s-a efectuat conform metodei celor mai mici pătrate, conform metodelor date de P. L. Chebyshev, a considerat deja utilă aderarea la aceste metode. Îi sunt îndatorat lui P. L. Chebyshev pentru că a subliniat și explicat aceste tehnici, precum și pentru multe alte sfaturi foarte utile.

Interpolarea datelor date pentru 42,03°/o a dat expresia diferențelor finite

68,07 —|— 0,3391Z.

Pentru a determina ritmul greutatea la 10°, ar trebui să știe cât de mult bpm să crească. greutate dată pentru 10,42°. Conform expresiei 68,07 -j-0,3391 1 constatăm că la 10,21° valoarea diferenţei finale este 71,5; prin urmare, la ud. greutate la 10,42° și anume

1 P. Tchebychef. Întâlnit. Domnul Acad. Imp. sci. St.-Petersbourg, Vllsêr. 1(15), 1859.

la 93832.3, trebuie să adauge 71.5 0.42 sau 30.0 pentru a fi învins. greutate la 10°. Acesta va fi egal cu 93862.3.

Astfel, pentru fiecare dintre cele 12 amestecuri s-a găsit ud. greutate la temperaturi de 0, 10, 15, 20 și 30°. Dacă au existat mai multe definiții, atunci se ia media, dar nu indiferent, ci ținând cont de

acuratețea definiției. Determinările din instrumentele G și F sunt mai puțin precise decât cele din D și E. Pentru a proceda la aceste calcule cât mai repede posibil, s-a determinat în prealabil ponderea observațiilor primite de fiecare dintre instrumente. Pentru a-l calcula, m-am ghidat după datele de la pagina 117 pentru cea mai mare eroare de observație. Dacă luăm ponderea observațiilor din dispozitivul E ca 10, atunci ponderea observațiilor din dispozitivul C = 2bD = 6,bG = 3, în F = 3 și, prin urmare, atunci când a fost necesar să se ia media, atunci fiecare rezultat a fost înmulțit cu greutatea observației, produsele au fost adăugate și suma a fost împărțită la suma greutăților observațiilor tuturor dispozitivelor în care s-au făcut determinările.
Când au fost compilate tabelele pentru temperaturile specificate, bate. greutăți, apoi în acesta din urmă s-a făcut, pentru a simplifica calculele, o mică modificare: bătăi. Greutățile sunt în zecimi de procent, nu în miimi. Pentru a face o corectare ud. greutăți cu sutimi și miimi de procent, am interpolat pentru fiecare temperatură diferențele finale de modificare a bătăilor. greutăți pe 1% alcool, similar cu modul în care a fost făcută interpolarea pentru diferențele finite în modificarea bătăilor. greutăţi pe Io. De la modificarea ud. greutatea, corespunzătoare unei modificări de cel mult 0,05%, nu a depășit 11,3, apoi cu această corecție, ca și cu prima, nu a fost făcută nicio eroare nouă, desigur. Interpolarea pentru aceasta a fost efectuată și pe diferențe finite, astfel încât numerele rezultate pentru bătăi. ponderile erau cât mai apropiate de numerele naturale date de experiența directă. Cu astfel de calcule, a fost alcătuit un tabel de bătăi. greutăți, pe care le prezint aici, deținând doar cinci zecimale (cu excepția 0 °), deoarece în a șasea există deja o eroare mare.

% alcool anhidru în   greutate greutate greutate greutate la IцУд. greutate la 20 Totsud. greutatea la "".c
39,9 94952,5942739392093521928O8
40,1 94915,99423793881935O192767
42,0 94562,99386293498931269236O
43,8 94210,59349993125—91970
45,0 93977,093254928759249391710
45,7 93837,093106927299234291558
46,2 93735,893004926229223391447
47,9 93380,292625922539186191072
49,5 93045,292291919059151190686
50,3 92877,192117917309133490512
51,8 92554,891790923999100290185
53,9 92094,791324• 909289052689709
Cea mai mare eroare în observarea bătăilor. greutățile nu sunt aceleași la diferite temperaturi, deoarece eroarea în determinarea temperaturilor este foarte diferită, adică valoarea ultimului număr din expresia (IX) este foarte diferită. La 0°C nu poate exista aproape nicio eroare de temperatură, prin urmare a(t) = O. La o temperatură de aproximativ 15 și 20°C, eroarea de temperatură este mică, deoarece băile își păstrează temperatura destul de mult timp. cu anumite precauţii. Presupunând că pentru aceste temperaturi în determinările mele nu s-a făcut o eroare mai mare decât cu 0,02°C și, prin urmare, pentru aceste temperaturi a(t) = 0,02. Pentru o temperatură în jur de 10°C eroarea va fi puțin mai mare pentru că baia nu mai este atât de

„constantă”, dar totuși nu trebuie să ne gândim că eroarea este mai mare de 0,04°. Pentru 30°, această eroare va fi cea mai mare, deoarece o astfel de baie își schimbă temperatura mai repede decât altele, desigur, nu numai din radiații, ci și din cauza evaporării mai intense. Pentru această temperatură, cea mai mare eroare a(t) trebuie setată egală cu 0,06°. Pe baza acesteia, calculăm prin formula (IX) erorile medii pentru dispozitivele D și E în sp. scale, presupunând că eroarea în volum este de 0,2 diviziuni ale tubului și că modificarea bătăilor. greutatea alcoolilor investigați pe Io C = 0,00075 și, în final, presupunând că cea mai mare eroare de cântărire = 0,0003.
unsprezece*

Cea mai mare eroare în bătăi. greutate a (8):
La 0°C = 0,000023
» 10= 0,000053
» 15= 0,000038
» 20= 0,000038
» 30= 0,000068
Prin urmare, determinăm prin formula (VII) cele mai mari erori pentru compresiuni la diferite temperaturi, presupunând că pentru alcoolul anhidru, eroarea în sp. greutatea a (d) nu mai mult de unul
că a(p) = 0,003.
Cea mai mare eroare la compresie (pentru dispozitivele D și E):
Prio°c= 0,0048
»10= 0,0079
»15= 0,0063
»20= 0,0063
»30= 0,0C94
Pentru alte dispozitive, eroarea este mai semnificativă.
aceasta, iar în rezultatele noastre se ia cea mai probabilă medie, atunci pe baza acesteia trebuie să presupunem că rezultatul mediu este caracterizat de cea mai mare eroare, depășind ușor cifrele de mai sus. În ceea ce privește posibilitatea medie de eroare, aceasta poate fi luată în mod pozitiv aproape la 0, 15 și 20° până la 0,004 și la 10 și 30° [k] 0,006. Eroarea mai mare decât celelalte la 30° se vede clar dintr-o comparație a compresiilor la această temperatură. Curba care exprimă contracția pentru alte temperaturi se îndoaie în mod regulat, se abate foarte puțin de la curba de ordin scăzut, în timp ce curba care exprimă contracția la 30° se distinge prin nereguli, care, desigur, nu depind de natura fenomenului, ci asupra erorilor de observare.
Bazat pe cele de mai sus. greutăți, calculăm compresiile folosind formula (III), observând că
La 0° CAt 10° CAt 15° CAt 20° CAt 30° C
.Ud. greutatea apei D = 9098899975999189983199579
." » anhidru
alcool d = 8062579788793677894578096

Compresiuni la 100 de volume dintr-o soluție de alcool și apă, conform experienței
Cantitate -CompressionCompressionCompression ¿CompressionCompression

alcool în greutate   de apă în greutate la 0°C la 10°C la 15°C la 20°C la 30°C

39.9	60.14.06383.8163.7093.5673.429
40.1	59.94.06923.8233.7153.5953.435
42.0	58.04.11383.8623.7533.6483.467
43.8	56.24.13303.8863.773–3.487
45.0	55.04.14593.8973.7843.6813.498
45.7	54.34.14953.8963.7883.6843.503
46.2	53.84.14783.9003.7883.6833516
47.9	52.14.13493.8753.7823.6793.506
49.5	50.54.11893.8743.7723.6733.469
50.3	49.74.10923.8543.7633.6643.472
51.8	48.24.08143.8343.7443.6473.471
53.9	46.14.02853.7923.7043.6103.445

Având în vedere rezultatele observațiilor, vedem că cea mai mare compresie corespunde îndeaproape cu 46°/0. Pentru a determina locația punctului de cea mai mare compresie, cele mai mici pătrate interpolăm cantitatea de compresie în raport cu procentul de alcool.
Pentru început, luăm datele la 0 ° C, ca având cea mai mică eroare.
Pentru a face mai convenabil interpolarea, mută originea curbei care exprimă contracții în punctul ale cărui coordonate sunt x = 46, y = 4,15.
Dacă notăm procentul de alcool cu p, atunci abscisele să fie p - 46 \u003d x, iar ordonatele (pentru a evita semnele negative și numerele fracționale) să fie 10000 (4,15 - C) \u003d u. Pe baza acestei ipoteze, datele de interpolare pentru 0° sunt:
xr = -6,1; x2 = -5,9; „3 = -4,0;
xi = -2,2; ir=-1,0;
= 862; u,2 = 808; w3= 362; u4= 170; „5= 41;

xv = -0,3; „în = 5;
«, = 4-0,2;   u7 = 22;
x3 = 4-1 -9;   u8 = 151;
w9 = 4-3,5;   mv = 311;
ju = +4 3; „yu = 408;
hp = -|-5,8;   „c= 686;
x12 = -|-7,9;   u12 = 1215;
x=p -46;   u \u003d 10000 (4,15 - C).
Cea mai mare eroare în u{ este 48 [®].
Linia care exprimă dependența dintre variabile atunci când este interpolată prin metodele lui Cebyshev este
„o = ad (x) 4- ad (x) 4- K2Ψ2 (x) + K3Ψ3 (X) + ... (XIX) Pentru a găsi primul termen Æ04T0(æ) al acestei drepte, determinăm: = η = 12,
2", = 5041,0.
ν' Ui ^=w-=420 083;
Ψo(*) = 1,
deci primul membru al şirului va fi
Æ0T0 (l) = 420,08.
Pentru a determina suma erorilor pătrate* asociate cu utilizarea acestui termen, găsim mai întâi
2"<=3790849,

1 Semnul 2 înseamnă suma tuturor valorilor variabilei în forma în care se află sub semnul 2· Astfel, există suma pătratelor tuturor x. Semnele (0.0), (1.1), etc. constituie simbolul.

iar pentru suma erorilor pătrate găsim valoarea
2 do = 2 și* - (°-°) Æo = 1673202.
Din această sumă de erori pătrate, determinăm eroarea medie asociată cu utilizarea primului termen. Ea este egală
£=/ΐΣ^=373
Deoarece această eroare este foarte mare, în comparație cu eroarea de observare (care, conform celei precedente, este egală cu 48), mergem mai departe, adică calculăm datele pentru următorul termen k^r(x),
și anume:
(0,1) = 2 (0,2) = 2®? = 224,39.
^W^0 341667'-
(1,1)   = (0,2) - b1 (0,1) = 222,99; 2^ = 4821,6.
= 13,899;
(g) = X - bx~x - 0,341667.
De aici membru
(g) \u003d -4,74 +13,898 x.
Suma erorilor pătrate asociate cu utilizarea acestui termen este definită după cum urmează:
2 dì = 2 ¿o - (1,1) KI = 1629126.
Nu este nevoie să se calculeze eroarea medie: aceasta a scăzut foarte puțin, așa cum se poate observa din scăderea mică a sumei erorilor pătrate. Haideți, definiți un membru
k^r(X).

Pentru a face acest lucru, calculăm:
(0,3) = 2 = 309,37; (0,4) = 2 4 = 8408,3.
(1,2)   = (0,3) - b, (0,2) = 232,70; (1,3) = (0,4) - (0,3) = 8302,60.
a2 = F=18,5825; ¿2 = ^-^1 = 0,70189.
(2,2)   = (1,3) - b2 (1,2) - a2 (0,2) = 3969,54.
2 "¿¿=177663;
(2,2)
Ψ2 (x) = (æ - b2) Ψχ (x) - α2Ψ0 (x) = a; 2 - 1,0436a; -18.822.
R2F2 (x) = -380,12 - 21,075a; + 20.1952a:2.
2d¡=2 dì - <2 2) =10099
De unde găsim eroarea medie asociată cu calculul valorilor lui u* pentru primii trei termeni:
Deși această eroare medie de calcul este aproape de cea mai mare eroare din experiență, dar deoarece datele experimentale, după toate probabilitățile, conțin o eroare mai mică, interpolarea trebuie continuată, astfel încât să existe un acord mai mare între numerele calculate și cele observate. Ca rezultat, calculăm termenul
K3W3(X),
și, prin urmare, căutăm secvențial:
(0,5) = 2 ^ = 22683; (0,6) = 2 = 387274.
(1,4) = (0,5) - b, (0,4) = 19810;   (1,5) = (0,6) - b, (0,5) = 379524.
(2,3)   = (1,4) - b2 (1,3) - a2 (0,3) = 8234,4;

(2,4) = (1,5) - ó2 (1,4) - a2 (0,4) = 209371,7.
„h = O = 17 802: ά3 = - ¿1 - ¿2 = 1-03083.
(3,3) = (2,4) - b3 (2,3) - a3 (1,3) = 53084,9.
2 i. ®? = 393075.
_ 0 34993
Ψ3 (x) = (x - b3) Ψ2 (x) - a"x\ (x) = x3 - 2,0738 x2 - 35,0695 x +
25,1; K3Ψ3 (l) = —8,72 +12,272 l + 0,7259 l2 — 0,34993 l3;
2 4 = 2 dl - (3,3) ki = 3599.
De aici determinăm eroarea de calcul cu patru termeni:
Această eroare medie de calcul este atât de mică în comparație cu cea mai mare eroare a experimentului încât cu mare probabilitate se poate recunoaște suficiența calculului pe baza utilizării celor patru termeni ai expresiei (XIX). Nu există nimic de mers mai departe în interpolare.
Prin urmare, însumând toți termenii, aflăm că 1
și = K3Ch0 (g) + iad (g) + ΛT2Ψ2 (g) 4- K3Ch!3 (g) = _________ = 26,5
4- 5,09 f 4-20,921 f2 - 0,3499 f3. (XX)
1 Am dat aici în mod deliberat detaliile calculului prin metoda Cebyshev, nu numai pentru a da cel puțin într-un loc un exemplu de calcul care este atât de des folosit în paginile următoare, ci și pentru că această metodă puțin cunoscută de interpolare oferă beneficii enorme, permițând o posibilitate ușoară de a se stabili pe o comandă sau alta, pe baza cunoașterii erorilor de observare și de calcul. Cred că pentru toate observațiile precise este foarte important să aplicați această metodă. Dorind să promoveze diseminarea acestei metode elegante de calcul, dau detaliile acestei metode. Pentru a completa datele legate de această metodă, prezentăm elementele necesare calculării termenului zn-ro (general), adică ɵ. pentru a determina K^ΨΛ(α?):

Această ecuație exprimă, în limita celei mai mari erori de observație, cu o acuratețe comprimarea de la 40 la 54°/0 din greutate, adică de la x = -6 la n = 8.
Înlocuind în expresia (XX) în loc de și și x valorile acestora, obținem expresia pentru dependența compresiei C de procentul de alcool p la 0 °, valabil pentru conținutul de alcool de la 40 la 54 ° / 0 în greutate:
(7=4,1473 - 0,00051 (p - 46) - 0,002092 (p - 46)2 +
+ 0,000035 (p - 46)3. (XXI)
(0,2t — 1) = 2 (°-2m) = 2
(1,1 m — 2) = (0,2 m — 1) — ьг (0,2 m — 2);
(1,2 m — 1) = (0,2 m) — ьг (0,2 m — 1).
(2,2m — 3) = (1,2m — 2) — ô2 (1,2m — 3) — a2 (0,2m — 3);
(2,2 m — 2) = (1,2 m — 1) — b2 (1,2 m — 2) — a2 (0,2 m — 2).
(3,2m — 4) = (2,2m — 3) — b3 (2,2m — 4) — a3 (i.2m — 4);
(3,2 m — 3) = (2,2 m — 2) — b3 (2,3 m — 3) — a3 (1,2 m — 3).
__ (m — 1.m — 1) ,
m (m — 2. m — 2) *
bm — 11 — bm_2 — · · · — b2 — b1.
(m — î.m — 1)
(m.m) = (m — 1.m — 1) — bm(m—1.m) — am(m — 2.m),

(m, m)
Ψ (¡") = (χ - bm) (χ) - oΛ_2 (χ).
Σ<=Σ<-ι- (m-

Această expresie oferă compresie cu cea mai mare eroare egală cu 0,005,
Pentru a găsi valoarea lui pmì la care are loc cea mai mare contracție, luăm derivata și setăm [o] egală cu zero:
0 = -0,00051 - 2,0,002092 (pm - 46) + 3 0,000035 (pm - 46)2.
0 = -51 - 418,4 (pm - 46) +10,5 (pm - 46)2.
Rezolvând această ecuație pentru (pm - 46), aflăm că
(pm - 46) = 19,92 ± în V397,0 + 4,9.
Deoarece la 4" se obține o valoare în afara limitei studiului nostru, valoarea căutată corespunde unui minus și, prin urmare,
(pt - 46) = 19,92 - 20,04 = -0,12; prin urmare,
rt = 45,88.
Cât de mare este eroarea din această definiție? Făcând o eroare în comprimarea lui A(C), facem, desigur, o eroare în definiția lui rt. Să definim valoarea acestuia în cazul nostru.
Am constatat că compresia în limita de la 40 la 54°/0 este exprimată printr-o expresie parabolică de ordinul trei din (p - 46)
C \u003d a + b (p - 46) + c (p - 46) 2 -\-d (p - 46) 3. (XXII)
În plus, am constatat că procentul corespunzător maximului, adică de ex. pmì este aproape de 46. Acest lucru este posibil numai atunci când coeficientul b este mic și când semnul celui mai mare coeficient c este negativ. Folosind aceasta, este ușor să se determine din eroarea de compresie Δ (C) eroarea în determinarea procentului de mercur. Acest procent poate fi găsit din ecuație
o \u003d b + 2c (pm - 46) + 3d (pm - 46) 2, (XXIII)
Unde
(Pm - 46)2 + g (Pm - 46) + ¿ = 0,

și prin urmare [7]:
P.-« = -é + |/á-¿- (XXIV)
Dacă există o eroare A(C) în compresie, atunci aceasta va fi în prima parte a ecuației (XXIII), prin urmare, procentul adevărat, care corespunde celei mai mari compresii p'w, poate fi găsit din ecuație
Δ (C) \u003d b + 2c (p't - 46) + 3d (pm - 46) *,
Unde
Extinderea rădăcinii într-un șir și neglijarea termenilor în care A(C) este inclus într-un pătrat, un cub etc., obținem:
(P'm - 46) - - è + P^è + è + 4 *
A (C)
3d
(XXV)
Scăzând (XXIV) din (XXV), obținem valoarea erorii la determinarea pm:
^ρ.)=ρ;-/>.=4·7=Bξ. <XXVI>
Deoarece coeficienții b și d sunt mici în comparație cu c, putem
Accept

Deci, dacă cea mai mare eroare în compresie = 0,0048 și deoarece c = 0,0021, atunci cea mai mare eroare în pm = 1,14. Chiar și presupunând că eroarea medie în compresie nu este mai mare de 0,001 și atunci eroarea în determinarea pm nu este mai mică de 0,24°/o și, prin urmare, avem

deplin drept, acceptând chiar și eroarea de compresie, să presupunem că m se află în: 1
de la 46,12 la 45,64% alcool anhidru.
Cea mai mare compresie se află probabil în limită
de la 47,02 la 44,74% alcool anhidru.
Deci, cea mai probabilă compoziție a alcoolului, în timpul formării căreia are loc cea mai mare compresie la 0 °, este următoarea:
45,88 alcool anhidru și Ì
} după greutate.
54:12 apă. J
Această compoziție se abate de la compoziția exprimată prin formulă
C2 * * * H6O + ŻH2O,
la 0,12% alcool. Conform formulei (XXI) alcool care conține:
45,88% alcool corespunde compresiei 4,14733 46,00% »»»4,14730
În consecință, diferența în compresiile ambilor alcooli, și anume 0,00003, se află adânc în limita nu numai a erorilor experimentelor noastre, ci chiar și a erorilor inerente calculului. Pentru a putea determina cu precizie această diferență de compresie, este necesar să se determine ud-ul. greutate cu o precizie de 0,0000003, ceea ce este imposibil cu starea actuală a instrumentelor și metodelor de determinare
1 Validitatea concluziei noastre pentru a determina eroarea
în definiție, pm se vede din numerele date la pagina 165, de exemplu pentru 0°: Se poate observa că maximul este de aproximativ 46% = (aproximativ) 4,15. Dacă este permis
eroare de compresie = 0,01, atunci acest număr poate fi = 4,14. La 43,6 și 48,4%, compresia este de aproximativ 4,13, prin urmare, la aceste procente,
compresia maximă poate fi (cu cea mai mare eroare) = 4,14. Prin urmare, limite pentru procentul care corespunde celei mai mari compresii 4,14, sunt 43,6 și 48,4%, adică 46 ± 2,4, iar aceste limite sunt egale cu cele calculate dacă luăm D(C) = 0,01.

bate diviziile greutate. Din acest motiv, fără a ne abate de la datele experimentale directe, putem presupune că compresia corespunde la 0° raportului de îmbinare, adică 46°/0 din greutatea alcoolului.
Procedând pentru alte temperaturi exact în același mod ca și pentru o temperatură de 0°, găsim rezultate similare. Deoarece la diferite temperaturi cea mai mare compresie, în limita erorilor experimentale, coincide cu o valoare constantă de 46°/0, este posibil cu o mare probabilitate să se ia acest ultim set ca compoziție a acelui alcool, în timpul formării căruia. cea mai mare compresie are loc la toate temperaturile.
Pentru a testa validitatea acestei ipoteze, exprimăm modificările compresiei cu ipoteza că cea mai mare valoare corespunde cu 46°/0 greutate de alcool. Dependența compresiei de procentul de alcool este exprimată prin ecuația parabolică
C \u003d a-\-b (p - 46) + c (p - 46) 2 + d (p - 46) 3.
Testele preliminare au arătat că nu mai sunt necesari termeni pentru a exprima compresia cu o acuratețe în limita erorii de observație. Să introducem în această ecuație condiția ca cea mai mare compresie să aibă loc atunci când pm = 46, adică atunci când pm - 46 = 0. Valoarea

lui pmì pentru care are loc cea mai mare compresie este determinată din ecuație
0=í> + 2c(pm -46)-f-3d(pm -46)2.
Presupunem că pm - 46 = 0, prin urmare, în această ipoteză
0 = &,
adică, coeficientul variabilei (pm - 46) este egal cu zero cu prima putere dacă cea mai mare compresie corespunde cu 46°/0 și, prin urmare, compresia trebuie exprimată complet prin ecuație
C \u003d a - | - c (p - 46) 2 -\-d (p - 46) 3.

Folosind datele de la pagina 165, să testăm această formulă pentru 0°. Pentru a găsi coeficienții a, c și d prin metoda celor mai mici pătrate, compunem ecuațiile
un „b c   4” 2 \u003d 2d * '
a 2 x% 4"c 2 xi 4" 2 χ$í=2 și ix< » a2x_4"c2x^4"^2x^=2 u<xl
Pentru ușurință de calcul, luăm valorile și la fel ca la pagina 165. Înlocuind sumele deja cunoscute de noi și rezolvând ecuațiile, constatăm că
a = 38,57; c = 20,7189; d = -0,22933.
Prin urmare:
u \u003d 38,57 + 20,7189 x2 - 0,22933 x\
de unde, înlocuind și și i cu valorile lor, obținem:
C = 4,146143 - 0,0020718 (p - 46)2 0,000022933 (p - 46)3. (XXVII)
Utilizați această formulă pentru a calcula valorile C pentru valorile p date la pagina 165:
Procentul de alcool   Compresia la 0°C conform datelor experimentale Compresia la 0°C conform formulei (XXVII) presupunând că cea mai mare compresie corespunde unei diferențe de 46%
39,9 4.0644.064+0.000
40.1 4.0694.069+0.000
42.0 4.1144.111+0.003
43,8 4,1334,136—0,003
45,0 4,1464,144+0,002
45,7 4,1494,146+0,003
46,2 4,1484,146+0,002
47,9 4,1354,139—0,004
49,5 4.1194.122—0,002
50.3 4.1094.110+0.001
51.8 4.0814.081+0.000
53,9 4.0284.028+0.000
Diferența medie (ignorând semnul) = 0,0016, care este mai mică decât cea mai mare eroare în determinare

compresie, dar mai mică decât eroarea medie așteptată și, prin urmare, ipoteza că punctul de cea mai mare compresie corespunde unui conținut de alcool anhidru de 46 ° / 0 satisface complet faptul la 0 ° C. Același lucru este valabil și pentru. alte temperaturi. Pentru a interpola toate valorile de compresie observate, am folosit următoarea metodă după mai multe încercări. A fost necesar să se exprime dependența compresiei de procent și de temperatură, presupunând că maximul la toate temperaturile coincide cu 46°/0. Să numim compresia la o temperatură variabilă t prin Ct. Este evident că se poate pune

Ct=F0(p)-tFAp, O-   (XXVIII)
Valoarea lui FQ(p) este deja definită. Aceasta este expresia pentru contracție la 0°; prin urmare, trebuie găsită (p, t). Diverse teste mi-au arătat că această funcție poate fi descompusă în două, și anume, putem lua
FÁP, 0=A(P) + ^3(0,
și prin urmare, pentru a găsi F3(t), s-au găsit valorile lui Fx(p, Z) pentru fiecare procent și fiecare temperatură.
Pentru F3(t), primul ordin al lui Z s-a dovedit a fi suficient, ceea ce ar fi putut fi prevăzut din faptul că pentru fiecare valoare a lui r ud. ponderile sunt exprimate destul de adecvat de ordinul doi al lui Z și, prin urmare
b (0=az 4"
Pentru a determina valorile a3 și b3, a fost luată valoarea medie a lui FY(p, r) pentru fiecare temperatură, iar aceste valori au fost interpolate prin metoda celor mai mici pătrate. Aceasta a arătat că
a3 = 0,2652; b3 = -0,0001826.
Valorile găsite ale lui F3(t) au fost scăzute din valorile lui F^p, Z), care au dat valorile lui F2(p). Dpya. din fiecare procent s-a luat media, iar seria astfel compusă a fost interpolată în raport cu (p - 46) exact la fel ca în interpolarea anterioară.

Pentru ca maximul de compresie să corespundă la 46° pentru toate valorile lui t, este necesar ca condiția valabilă pentru FQ(jp) să fie repetată pentru F2(p)}, adică să nu existe termenul c(p). -46) în gradul I și, prin urmare, interpolarea a fost efectuată după formula
A(p) = "2 + C2(p - 46)2 + ¿2(p - 46)3.
De aici întreaga expresie pentru compresie
ct \u003d a + c (p - 46) 2 + d (p - 46) 3 - t [α2 ψ c2 (p - 46) 2 +
+ </2(p-46)3 + a3 + iad.   (XXIX)
Nu dau detaliile întregului calcul, pentru că ar necesita mult spațiu, dar dau direct rezultatul obținut de ei, și anume, valorile coeficienților
a = 4,14614; a2= 0,000357; a3 = 0,026520;
c = -0,002072; c2 = -0,00001664;
b3 = -0,0001826.
d = 0,0000229;
d2 = -0,000001848;
Substituind în formula (XXIX) valorile lui p și Z date la pagina 165, observăm că diferențele dintre contracțiile calculate și cele observate nu depășesc limita erorilor inerente experimentelor. Cea mai mare diferență este caracteristică, așa cum ar fi trebuit să se prevadă, determinărilor făcute la 30°C, cea mai mică, determinărilor la 0 și 15°C.
Astfel, ipoteza că cea mai mare compresie coincide cu 46°/0 la toate temperaturile nu conduce la contradicție între fapte și calculul bazat pe această ipoteză și, prin urmare, poate fi admisă.
Această coincidență trebuie acceptată deoarece cantitatea de compresie se modifică semnificativ cu temperatura și, în ciuda acestei modificări, punctul de cea mai mare compresie nu își schimbă locul.
Este imposibil să atribuim acest fenomen oricărei alte cauze decât formarea unei legături mai puternice decât toate celelalte. Această forță se explică ușor din analogia dintre compoziția 12 D. I. Mendeleev

acea soluție, care se caracterizează prin cea mai mare compresie și compoziția așa-numiților anumiți compuși chimici. Atât soluția cu cea mai mare compresie, cât și anumiți compuși chimici corespund unui raport simplu de lipit. Coincidența cu raportul de cotă simplă a compoziției alcoolului la care are loc cea mai mare compresie este dovedită printr-o sinteză nu mai puțin riguroasă decât sinteza și analiza chimică obișnuită.

În concluzie, dau un tabel de compresii care apar atunci când alcoolul și apa sunt amestecate în apropierea punctului de cea mai mare compresie pentru diferite temperaturi. Aceste compresii sunt calculate pe baza formulei (XXIX).

Cantitatea de compresie (la 100 de volume din amestecul rezultat) atunci când alcoolul este combinat cu apă:

Greutate cantitate de alcool anhidru   Greutate cantitate de apa
Compresie la 0°C Compresie la 10°C Compresie la 15°C
40   604.06663.81803.70753.60603.4306
45   554.14403.89363.78213.67963.5023
46   544.14613.89563.78403.68153.5041
47   534.14413.89373.7823 '3.67993.5027
50   504.11453.86783.75813.65753.4839

Capitolul cinci

PRIVIND MODIFICĂRILE GRAVITATII SPECIFICE CÂND COMPUTEREA ALCOOLULUI CU APA

Pentru a completa informații despre acest subiect, care are o semnificație atât teoretică, cât și practică, am realizat un studiu asupra ud. în greutate de amestecuri de alcool anhidru cu apă, variind de la 100 la 55% în greutate. Aceste definiții au fost necesare „pentru a elimina contradicțiile întâlnite de diferiți [cercetători, și pentru a oferi suport factual pentru studiile teoretice privind problema compresiei. Unul dintre scopurile mele în acest studiu a fost, de asemenea, să determine compoziția procentuală a alcoolului normal al lui Gilpin,”. a căror muncă pentru practicieni își păstrează încă importanța primordială printre toate cercetările efectuate după el.

Pentru a îndeplini scopul propus, au fost efectuate inițial studii în intervalul de la 85 la 100% alcool anhidru. Metoda de cercetare aici a fost folosită exact la fel ca în cercetarea descrisă în capitolul anterior și de aceea citez direct rezultatele obținute, menționând dinainte că am încercat să obțin amestecuri de aproximativ 99, 97, 95, 91, 90, 87 și 85% . La calculul rezultatelor continui numerotarea definitiilor anterioare.

XIII.   Procent în greutate alcool anhidru 99,038. Dispozitiv D:
La   o ° cUD · greutate 0,809232p ° 184
»   10,31»» 0,800591185
»   14,93»» 0,896709186
»   20.07»»0.792370187
»   29,38»» 0,784467188

XIV. Procent de alcool în greutate 97.550. Dispozitivul C:
La 0°C sp. greutate 0,813788 p° 189 » 14,39 »   » 0,801756190
Dispozitiv D:

La 15,62°C sp. greutate 0,800700 p° 191
» 28,97» » 0,789362192
XV. Alcool anhidru în greutate 95,013°/0. Dispozitivul E:
La 0°C' sp. greutate0,821147p° 193
"10,37""0,812583194
»14,92»»0,808650195
»20,83»»0,803575196
»30,13»»0,795366197
Dispozitiv G: la 0°TCV greutate 0,821139p° 198
"15,37""0,808271199
XVI. Alcool anhidru 94,952°/0 greutate. Dispozitivul E:
La 0°C greutate specifică 0,821323p° 200
» 15.07 »»0.808705201
În același dispozitiv, a doua definiție este:
La 0°C sp., greutate 0,821336p° 202
» 10,81 »» 0,812351203
» 29,18 »»0,796403204
XVII. Alcool anhidru în greutate 91,023°/0:
La o ° greutate cud 0,832218p ° 205
» 10,39»» 0,823611206
» 15,28»» 0,819463207
» 20,10»» 0,815291208
» 29,87»» 0,806660209
XVIII. Procent în greutate alcool anhidru 90.075.
Dispozitiv G:
La 0°Cud.greutate0,834760p°210
» 10,47»» 0,826191211
» 14,99»» 0,822259212
» 30,13»»0,809001213

Dispozitivul D.
La 0°C sp. greutate 0,834748 p° 214 » 15,39»» 0,821924215
» 20,00»»0,817943216
XIX. Procent de greutate alcool anhidru = 89,653. Dispozitiv D:
La » » » 0°C sp. greutate 0,835891 p°217 218 219 220 221
0,827543 0,823530 0,818973 0,809795
Dispozitivul C:
La 0°Tsud greutate0.835879p° 222
»14,83»»0,823541223
XX. Cantitatea de alcool anhidru = 87,630% din greutate:
La 0°C sp. bec 0,841183 p° 224 » 15,08 » » 0,828571225
XXI. Alcool anhidru în greutate 85,003%. Dispozitivul E:
La O°c batai. greutate 0,847883 p°226
» 10,13»» 0,839558227
» 14,83»» 0,835577228
» 19,35»»0,831705229
» 30.25»» 0822086230
Pentru a interpola aceste date în raport cu procente,
a fost mai întâi determinat ud. greutate pentru fiecare amestec la 0, 10, 15, 20 și 30°, ca la p. 160, aici însă diferențele finale s-au schimbat și mai puțin decât la alcooli, care corespund unei compresii mari.

Deoarece pentru a determina compoziția alcoolului normal Gil*pin și a alcoolilor, numiți anhidru de către diverși observatori,

trebuia sa stie. greutatea este de aproximativ 15°, apoi a fost făcută interpolarea pentru această temperatură. Datele pentru aceasta sunt:
Greutate procente alcool anhidru p   Greutate procente apă qsp.
greutatea S la 4'd 79665.0Valoarea valorilor 8 — 99918 100-9 +206 51
99,038   0,962   Q 1,0528
97.530   2.47080122.81.0311
95.013   4.98780858.90.9858
94.952   5.04880876.50.9839
91.023   8.97781970.30.9278
90.075   9.92582225.30.9153
89.653   10.34782338.20.9105
87.630   12.37082863.90.8809
85.003   14.99783543.20.8581
Ultima   coloană arată cantitățile   la care sunt supuse interpolat în funcție de valorile coloanei a doua (q). Interpolați direct bătăile. greutate în funcție de procentul de alcool nu ar trebui, deoarece atunci pentru alcoolul anhidru se va obține valoarea bătăilor. greutate în funcție de erorile inerente definițiilor amestecurilor de alcool cu apă. Fiind sigur că în ud. greutatea alcoolului anhidru conține o eroare foarte mică, nu am îndrăznit să-i supun valoarea vreunei modificări pe baza unor definiții care se caracterizează printr-o eroare mare, nu doar pentru că se repetă de mai puține ori, ci și pentru că pentru a găsi aceste cantități a fost necesar să se folosească același alcool anhidru. Pentru că ud. Am luat greutatea alcoolului anhidru ca o cantitate incontestabilă. Pentru bătăi de 15 ° C. greutatea alcoolului anhidru = 79367. La fel, valoarea batailor este indubitabila. greutatea apei la 15 ° C, aceasta = 99918. Pentru a elimina interpolarea valorii lui S (greutatea specifică) la ç = 0 (alcool anhidru, p = 100) și la ç = 100 (apă, p = 0)> a fost necesar să ajungem în felul următor Forma generală a ecuației parabolice care exprimă dependența sp. greutate din alcool p sau apa g, da
5 \u003d A + Bp + Cp2 + 7)p3 + .. .,

unde A ar trebui să fie egal cu ud. greutatea apei, adică 99918, deoarece la p = 0 S = A. Deoarece la p = 100 5 ar trebui să fie egală cu 79367, atunci întreaga formă a ecuației ar trebui să ia următoarea formă:
¿ = 99918 + p [793671~99918 + (100-p) {a + bp + cp* + dp* + ...)].
Atunci pentru p = 0 S - 99918, iar pentru p = 100 5 = 79367, ceea ce este necesar prin condiție. Pentru a afla coeficienții a, b, c, ..., trebuie să se cunoască, pentru o variabilă p, valorile mărimilor
-99918   aS* -99918
—-------+ 205,51 yuo-ç + 205,51
deoarece p = 100 - q. Valorile acestor cantități sunt date în ultima coloană a tabelului "anterior. Numerele compilate în acest fel mi-au servit u (sau u) în majoritatea cazurilor când a fost necesar să interpolez ponderile specifice. Dacă au existat valori pentru

coeficienții a, b, c etc., atunci coeficienții A, B, C etc. au fost ușor de găsit, deoarece
--------4-205.51
—="+^+cp2+...,
Unde
5 \u003d 99918 + (100a - 205.5ip) p + (1006 - a) p2 +
4- (100s - ó) p3 4- ...
Prin urmare, în expresia
5 = L+Br + Sr2+...
L = 99918; B \u003d 100a - 205,51; C \u003d 1000 - a; B \u003d 100c - b etc. Dacă în timpul interpolării variabila a fost g și nu p, adică dacă ați primit
aS*-99918
100 -Ç
+ 205,51
\u003d „1 + M + C1? 2 + · ·
eu

apoi în expresie
L1 = 79367; B1 = 100^ +205,51; C^lOOfcj - αχ;
•D1 = 100c1 - b2 etc.
Interpolarea datelor pentru alcoolii care conțin de la 100 la 85°/0 alcool anhidru a fost realizată prin metoda din urmă. A fost efectuat conform metodei Chebyshev și a dat următoarele rezultate:
(0,0) = 9; ,a2 - 19,524;Ko = 0,94959;
(0,1) = 70,083;_ + = 7,787;-^ = -0,0142682;
(0,2) = 721,46; 52 = 7,722, K2 = +0,0002969.
(0,3) = 8343,31; sM< = 8,5463;
(0,4) = 102976,5; = 64,04298;
(1,1) = 175,72;= 647,0586.
(1,2) = 2725,3;
(1,3) = 38007,0;
(2,2) = 2876,4.
De unde vine asta
S-99918
100__η + 205.15
u = _m> q__----------= * 07275_0 0188729a.ψ0.0002969æ2. (XXX)
Această expresie] este satisfăcătoare în limita acurateței observației. Din ea aflăm că
19= 79367 + 312,785g - 2,9600g2 + 0,04856g3 - 0,0002969g4. (XXXI) Prin urmare, aflăm că
Cu ç=10 sau p=90 de bătăi. greutate la 15° S = 82244,4 » ç = ll » p = 89 » » 82509,7
Bate schimbarea greutăți pe 1% la 90 și 89% alcool pot fi găsite dacă luăm derivatul și înlocuim în el valorile 10 și 11 în loc de g:
S' = 312,785 - 5,9200g + 0,14568g2 - 0,0010967g3, (XXXII)

de unde gasim:
La g = 10 ¿sau p = 90, modificarea bătăilor. greutate cu 1%, la 15° S' = 267,06 la g = 11 sau p = 89 » » » 1%, » 15°263,83.
Oud. greutatea alcoolului Gilpin normal (pag. 36)
la ^ = 0,82494.
Prin urmare, conține procente de octeți de alcool anhidru

89 _i_ 82509 θ~ 8?ff 4 = 89,0595.
1 264
Precizia acestei determinări ajunge până la 0,01%, deoarece o diferență de 0,01% corespunde bpm. diferența de greutate cu 2,6, care este aproape cea mai mare eroare în bătăi. greutate. Prin urmare, compoziția alcoolului Gilpin ar trebui să ia, conform cercetărilor mele:
p - 89,06% alcool anhidru | q~ 10,94% apă /U
Această definiție diferă de cea a lui Tralles (89,2% alcool anhidru). Această diferență nu poate fi considerată dependentă doar de diferența dintre alcoolii anhidri, deoarece alcoolul anhidru este de 15° Tralles (greutate specifica la -^-C = 79437) contine 99,77% din alcoolul anhidru obtinut de mine; prin urmare, 89,2% alcool anhidru de Tralles corespunde în realitate cu 88,99% alcool anhidru: diferența față de conținutul real de alcool anhidru este de 0,07%, ceea ce corespunde sp. ponderea diferenta 18,5. Judecând după aceasta, observațiile lui Tralles ar trebui să conțină o eroare nu mai mică de 0,0002 per b.p. greutate sau nu mai puțin de 0,1%, ceea ce dă, cu o eroare în alcoolul anhidru de 0,2%, o diferență între datele sale față de adevăr, care poate ajunge la θ,3 ° / 0, ceea ce este în concordanță cu comparațiile datelor sale cu rezultatele determinărilor mele.

Prin formulele (XXXII) și (XXXI) aflăm că:
Oud. greutatea la 15° C a alcoolului anhidru (q = 0) = 79367
» » alcool care contine 99% alcool anhidru = 79677
Bate schimbarea greutate cu 1% la 100% »»= 312,8
» »» » 1% »99%»»= 307,0
și prin urmare stabilim că greutatea alcoolului
în 99,9% la °C = 0,79398 la °C = 0,78976
99,8 »
99,7" 99,6"
99,5"
99,4 »
99,3 »
99,2 »
99,1 »
99,0 »
0,79430 »0,79008
,0,79461 »0,79039
0,79492 »0,79070
0,79523 »0,79101
0,79554 »0,79132
0,79585 »0,79163
0,79615 »0,79193
0,79646 »0,79224
0,79677 »0,79255
Acest tabel face posibilă bătăi. greutate pentru a determina conținutul de alcool anhidru în cele mai puternice băuturi spirtoase, care mi-a servit ca o ușurare în producerea determinărilor rămase, la indicarea rezultatelor cărora mă întorc acum.
XXII. S-a luat alcool anhidru pentru amestecare; procente eYo în greutate = 80,123. Dispozitivul E:
La o ° cUD greutate 0,860046 p ° 231
» 10,41»» 0,851508232
» 15,44»»0,847258233

» 20,27»» 0,843126234
» 29,37»» 0,835074235
acelasi alcool. Dispozitiv D:
La 0°C sp. greutate 0,860050 p° 236 » 14,95»» 0,847653237
» 30,03»»0,834513238

XXIII. Pentru amestecare s-a luat alcool, al cărui procent (conform unei definiții speciale a greutății specifice) = 99,632. În amestec din acest alcool cu apă a fost de 74,932 ° / (
ı de alcool anhidru
Dispozitiv D: La 0°Cud greutate 0872614 η °239
»11.00»»0.863610240
»15.21»»0.860055241
»20.02»»0.855982242
» 29,75»» 0,847573243
Dispozitiv E: La 15,20 ° C sp. greutate0,860052p° 244
XXIV. Alcoolul se ia pentru amestecare, având:
La 15,08° sp. greutate 0,822583 (unealta E) » 15,06 »» 0,822590 (unealta D)
Acest alcool a fost preparat prin distilare simplă din alcool, purificat foarte atent. Un astfel de alcool a fost preparat pentru a compara datele pentru alcoolul obtinut prin distilare simpla cu cele date de alcoolul anhidru obtinut prin distilare cu var.
Judecând după medie greutate
0,822586 la 15,07°
iar din datele pentru amestecurile XVII, XVIII și XIX se deduce că 15 la -^-°C UD· greutatea acestui alcool = 0,822646.
Acest ud. greutatea corespunde, judecând după formula (XXX), unui conținut de 10,076% apă sau 89,924% alcool anhidru.
Acest alcool a fost în amestecul preparat de 77,68% de greutate, prin urmare, acest amestec contine -
E.E^· / /.OO1ALLO/
101XI dl. XI 9 \U • VJ IV ț
alcool anhidru.
Dispozitivul E:
Pr și 0°Cud greutate 0,884156p° 245
» 10,23»» 0,875904246
» 15,26»» 0,871740247
» 19,96»»Œ867801248
» 29,87»» 0,859332249

Dispozitiv D:
La 0°C sp. greutate 0,884197 p° 250 » 15,20 » » 0,871775251
XXV. Pentru a constata puritatea alcoolului anhidru și că prin distilarea cu var nu apare niciun produs care, în limitele erorii experimentale, modifică legalitatea comprimarii alcoolului, am încercat să obțin un alcool care conține aproximativ 70%, ca un amestec. al XXIV din alcool anhidru.
Totuși, aici, ca și în alte împrejurări similare, nu a fost posibil (cu acele precauții care sunt necesare în amestecare) să se obțină un amestec complet definit, ci s-a putut pregăti doar aproximativ amestecul dorit. Din alcool anhidru s-a obţinut în mod obişnuit un

amestec care conţine 69,870% alcool anhidru în greutate. Dispozitivul E.
La 0°C sp. greutate 0,884492 p°252
» 15.31 » » 0.872044 253
» 30.11 » » 0.859470 254
Pentru a compara definițiile XXIV și XXV, s-a efectuat interpolarea, în mod similar cu cea descrisă la p. greutatea pentru Io C aproximativ 15 ° este 0,000833 la 70% alcool și, prin urmare, datele pentru comparație sunt:
Procentul de alcool anhidru
70.016 69.870
Oud. greutate la 0° 0,884176 (n° 245 și 250); 0,884492 (n°247 și 251) »
» » 15° 0,871949 (n° 252); 0,872302(P° 253)
Dintr-o interpolare specială a datelor între 55 și 75% din greutate (această interpolare va fi discutată în scurt timp), s-a determinat că la 70°/ despre modificarea sp. greutate pentru fiecare procent de alcool la 0 ° = 0,002352, iar la 15 ° = 0,002375, prin urmare găsim ud. greutatea alcoolului care conține 70% alcool anhidru:
Prin definiția amestecului XXIV După definiția amestecului XXV Diferență
Oud. greutate la 0° C 0,8842140,884186+0,000028
» »» 15°0,8719870,871993—0,000006
Biblioteca „Runivers”

Diferența pentru aceasta și alte comparații similare este în limita erorilor de observare.
XXVI. S-a luat alcool anhidru pentru amestecare, procentul său în greutate = 64,903. Dispozitiv D:
La 0°CUD greutate 0,896172p° 255
» 10,16»» 0,887998256
» 15.07»»0.883966257
» 20,00»»0,879848258
» 29,81»» 0,871638259
Dispozitivul E:
La 14,95°C sp. greutate 0,884069.
XXVII. Pentru amestecare s-a luat același alcool ca și pentru amestecul XXIV. Conținutul de alcool anhidru = 60,873 procente în greutate. Dispozitiv D:
La 0°C sp. greutate 0,905440 p° 260 » 15,08 »» 0,893287261
XXVIII. S-a luat alcool anhidru pentru amestecare. Conținutul său = 59,732 procente în greutate. Dispozitivul E:
La o ° cUD greutate 0,908043 p ° 262
» 9,73»» 0,900274263
» 14,97»» 0,895999264
» 20.11»»0.891823265
» 30,08»»0,883597266
Dispozitiv D:
La 0°C sp. greutate 0,908001
» 15.20 »» 0.895800
p° 267
268
XXIX* Pentru amestecare s-a luat același alcool ca și pentru amestecurile XXIV și XXVII. Conținut de alcool anhidru = 55,187% din greutate:
La 0°C sp. greutate 0,918078 p°269

» 15.09 » » 0.906288270

XXX. S-a luat alcool anhidru pentru amestecare în cantitate de 54,638 procente în greutate:

La 0°C greutate sp. 0,919288 p°'271
» 10.30 »» 0.911325272
» 15.10 »» 0.907522273
» 20.03 »» 0.903546274
» 29,97 »» 0,895416275

Astfel, pentru întregul spațiu de la 100 la 55°/0 greutate determinările s-au făcut cu cel puţin 5°/0. De la 55 la 40°/o se fac determinările descrise în capitolul al patrulea. A rămas de făcut definiții în spațiul de la 40 la 0°/0. Aici am făcut doar câteva definiții și, în plus, mai degrabă în grabă1, de aceea nu pot garanta pentru ele gradul de acuratețe pe care îl au alte definiții. M-am limitat la câteva definiții pentru că datele lui Gilpin din acest spațiu ar trebui să aibă o eroare mai mică decât pentru alcoolii cu ritmul cel mai mic. greutate. Mai mult, sunt cunoscute și observațiile Drinkwater pentru cei mai slabi alcooli, ceea ce face posibilă cunoașterea oudului. greutăți ale alcoolilor slabi cu o precizie mai mare decât pentru alcoolii care conțin puțină apă, unde discrepanțele sunt mult mai semnificative. Este adevărat că atunci când comparăm [datele] Gay-Lussac și Baumhauer, o diferență semnificativă este vizibilă chiar și pentru alcooli destul de slabi, dar, așa cum sa arătat mai devreme, datele lui Baumhauer merită puțină atenție din cauza acurateței lor scăzute și între date. dintre Gay-Lussac și Gilpin pentru alcooli slabi diferențele sunt neglijabile. Deci, de exemplu, după ce facem toate corecțiile, obținem pentru ud. greutatea unui amestec care conține alcool anhidru 8 °/0:

15
La -°C Gilpin 0,98591 (luând alcoolul normal ca 89,06%)
» Gay-Lussac 0,98595 (luând alcoolul său anhidru la 99,89%)
» Apă de băut 0,98591 (alcoolul său anhidru conține numai 0,047% apă).

____

1 Aceste definiții au fost făcute în ultimele zile ale lunii aprilie și primele zile ale lunii mai, chiar înainte de plecarea mea în străinătate (pentru vara lui 1863), unde am avut timp să-mi enumerez toate definițiile și am făcut majoritatea interpolărilor.

Pentru 20,5 ° / o greutate rezultă:
La -°C conform bătăilor Gilpin. greutate.................... . 0,97018
» Gay-Lussac » » 0,97022

Pentru 33°/0 obținem:
Potrivit lui Gilpin. . » Gay Lussac
0,95208 la — °C
0,95212 »

Dacă observăm că datele Gay-Lussac sunt exprimate în patru cifre, atunci rezultatele vor fi identice în limita considerată.

Puținele definiții pe care le-am făcut sunt atât de apropiate de cele ale lui Guilpin încât am motive să o consider pe aceasta din urmă foarte aproape de adevăr.

Iată ultimele mele date:

XXXI. Alcoolul anhidru este preparat special. Cantitatea sa = 36 * 082 procente în greutate. Dispozitivul C:
La 14,90°C sp. greutate 0,946580 p° 276
XXXII. Același alcool anhidru, procent în greutate. Dispozitiv D: numărul acestuia = 35.011
La o ° cUD greutate 0,957825 p ° 277
» 9,88»» 0,951795278
» 14,69»» 0,948662279
» 20.07»»0.945073280
» 29,80»» 0,938253281
XXXIII. Același alcool anhidru. Procentul său de greutate este de 29,897:
La 14,93°C sp. greutate 0,957233 (dispozitiv C) nr 282
» 16,27 »» 0,957023 (dispozitiv E) 283

XXXIV. Pentru amestecare s-a luat alcoolul care a fost inclus în amestecurile XXIV, XXVII și XXIX. Alcool anhidru într-un amestec de 24,973% din greutate:
La 15,30 ° C sp. greutate 0,964342 (dispozitiv D) nr 284
XXXV. acelasi alcool. Într-un amestec de 10,035% alcool anhidru:
La 15,08 ° C bate. greutate 0,983074 (dispozitiv C) nr 285

Pentru a investiga cauzele care produc contractia si expansiunea, care se observa in formarea corpurilor complecsi omogene (chimice), este necesar in primul rand sa avem un stoc cat mai complet de informatii exacte despre compresie si dilatare sau modificari ale sp. greutate. Unul dintre scopurile lucrării mele a fost să dau această marjă pentru un amestec de alcool cu apă și, în plus, să găsesc o expresie empirică pentru dependența de bătaie. greutatea compoziției amestecului. Nu am putut găsi legea schimbării. greutate cu o modificare a cantității de alcool. Diferitele teste care s-au facut in acest sens nu au dus la rezultatul dorit. De asemenea, m-au convins că încercările lui Kopp, Thomsen și alții de a rezolva această problemă nu sunt, de asemenea, aplicabile realității. În altă parte, când stocul de informații a crescut, voi încerca să expun modalitățile prin care, mi se pare, este posibilă rezolvarea problemei. Apoi voi descrie și diferitele teste efectuate în acest sens; Mă voi opri acum asupra concluziilor empirice ale cercetării mele. În orice caz, ele trebuie să precedă concluziile teoretice într-un subiect la fel de puțin dezvoltat ca cel în cauză.1 *
* * S

1 Pentru a da un exemplu al încercărilor pe care le-am făcut și mai ales al
întrucât eram convins de inexactitatea diferitelor presupuneri, citez una
petrecându-se. Pe baza unor considerente, mi s-a părut la un moment dat,
ca legea dependentei ud. ponderile din compoziția procentuală trebuie exprimate prin ecuație
S = ãpn + D(í-p)mt

Pentru a găsi o expresie empirică pentru schimbările în bătăi. ponderi cu compoziție procentuală, am făcut și multe încercări, sperând să găsesc o expresie empirică destul de simplă pentru această relație. S-a dovedit in urma primelor teste ca nici pentru ud. greutăți și nici o

expresie parabolică nici măcar a ordinului al patrulea și al cincilea nu este suficientă pentru contracții. Încercările de extindere în serii logaritmice nu au avut succes. Nu am îndrăznit să merg la ordine înaltă atunci când calculez prin metoda celor mai mici pătrate, știind din experiență cât de lungi, complexe și predispuse la erori sunt calculele de acest fel. Pentru a scurta comanda
unde S este bătut. greutatea unui amestec care conține 1 parte în greutate p părți de alcool și 1 - p părți de apă și unde d este bate. greutatea alcoolului anhidru și D - bătăi. greutatea apei. Într-adevăr, la p = 0 (apă) S = D, la p = 1 (alcool) S = dt, așa cum ar trebui să fie.
Această expresie nu este aplicabilă, așa cum a arătat testul și ceea ce a rezultat mai târziu, din următoarele motive:
Prima derivată
S' - zidpn-1 - mD (i - p) m_1;
la p = 0 S' - -mD, la p = 1 Sf - nd.
Derivată a doua
S" = n (n - 1) dp"-* + m (m - 1) D (1 - p) ™ ~ * \
pentru p = 0 S".= S'(i-zn),
pentru p = i S" = (n - l)nd = S'(n - 1).
Prima și a doua derivată la p=1 și la p=0 îmi sunt aproximativ cunoscute prin definiții similare cu cea descrisă la pagina 184. Prima derivată la p=0 este aproximativ -0,190; A doua derivată la p = 0 este aproximativ = -|-0,466, la p = 1 este aproximativ = -0,592. Determinând m și n din primele derivate, obținem:
0,190   0,313
me = -C9U9 = -° 19 și = -0/79G = -° 39;
determinând derivatele secunde din aceste date, constatăm că la p = 0 S "= -0,15, iar la p = 1 S" = -0,435, ceea ce nu este în concordanță cu adevărul și, prin urmare, formula principală este incorectă.

interpolare, am încercat să interpolez prima și a doua diferență, dar fără rezultat: nici derivatele secunde, în limita acurateței observaționale, nu au fost exprimate printr-o ecuație parabolică de ordinul al patrulea. Încercările mele, desigur, nu s-ar fi încheiat dacă P. L. Cebyshev nu mi-ar fi arătat propria sa metodă, a cărei comoditate și eleganță am putut-o verifica în mod repetat [8]. Este deosebit de important în ea că se poate merge la orice comandă, să încerce dacă comanda dată este suficientă și, în același timp, nu numai că este foarte ușor să eviți greșelile, dar, ceea ce este foarte util, se poate observa greșeala făcută. foarte curand; deoarece cu o eroare, fie suma calculată a erorilor pătrate este negativă, fie nu este egală (sau, mai precis, nu este aproape) cu suma efectivă a erorilor pătrate ale calculului. Primele încercări mi-au arătat că pentru o expresie completă a dependenței oud. greutatea din procentul de alcool aveți nevoie de o ecuație parabolică, cel puțin de ordinul al șaptelea. Consider că este o datorie plăcută să declar aici disponibilitatea cu care m-au ajutat mulți alți matematicieni cu sfaturile lor, și mai ales prietenii și camarazii mei K. D. Kraevich și M. A. Krasnovsky. Multe dintre calculele menționate în lucrarea mea au fost făcute cu ajutorul lui Ya. K. Gutkovsky, student la Institutul Tehnologic. Descrierea interpolării în sine trebuie precedată de pregătirea observațiilor, ceea ce era destul de necesar.

Oud. greutatea alcoolilor este o functie nu numai a procentului de alcool, ci si a temperaturii:1
5 = Φ(p, /).
Dar interpolarea celor mai mici pătrate cu două variabile p (procentul de alcool) și t (temperatura) ar fi foarte dificilă.
3 \u003d F (p, t) \u003d S1-\- (t-tí) F (p, t) \u003d abp cp2.
__________ .. ■ + ((— (!) F (p, t), (XXXIII) 1 Desigur, și presiunea.

deoarece la Z = ^S există doar o funcţie a conţinutului de alcool. De aceea, încă de la început, se poate interpola pentru o variabilă, și anume pentru p, la o temperatură constantă tt. Trebuie, desigur, să ia fie o temperatură de 0°, fie o temperatură de 15°, deoarece la aceste temperaturi sp. ponderile concluzionează cea mai mică eroare (p. 164). Alegerea a căzut pe o temperatură de 15°, deoarece pentru aceasta există cele mai multe observații, iar în practică această temperatură este adesea luată ca normal.
Ca urmare, prima pregătire a datelor a fost să se constate, conform determinărilor efectuate în apropierea unei temperaturi de 15 °, greutate la 15°. Daca ud. greutatea S este dată la o temperatură de 15-fZ grade, apoi
5i5 = 0* ZΔ (Z),
unde Δ(Z) înseamnă modificarea bătăilor. greutate pe Io la o temperatură de 15ψy. Această valoare a fost găsită pentru fiecare dintre primele 30 de amestecuri și pentru amestecul XXXII conform observațiilor mele și pentru amestecurile XXXI, XXXIII și toate celelalte - conform datelor lui Gilpin. Modul de a fi aici a fost exact același cu cel descris la paginile 160-161,
Când oud a fost astfel găsit. greutăți pentru 15°, apoi am început să testez diferite moduri de interpolare în grade de procent de alcool. Acest lucru a prezentat un inconvenient uriaș din cauza nemultiplicității numerelor care exprimă procentul de alcool și a cantității mari de date. Pentru cotele de p la o putere (de exemplu, pentru al cincilea ordin, trebuie să ridicați p la puterea a 10-a și să o însumați) nu puteați folosi logaritmi, trebuia să faceți calcule extrem de lungi și predispuse la erori. Pentru a elimina acest inconvenient și, prin urmare, a scurta calculul în sine, am decis să iau oud. greutăți numai la intervale regulate și anume la fiecare 5°/0. La compilarea amestecurilor, am avut în vedere să fac determinări aproximativ la fiecare 5 ° / 0 și, prin urmare, de la 100 la 25 ° / 0 pentru 15 ° știam bătăi. greutatea amestecurilor aproape de 25, 30, 35 etc. în greutate 13 *

la sută. Daca se da ud. greutatea 5 cu un procent de p-\-g, dar trebuia să cunoști bătăile. greutatea la procent p, atunci
5p = 5 + rD(p),'
unde Δ(ρ) este modificarea sp. greutate pe 1°/0 la p + y-procent de alcool. Pentru a găsi Δ(ρ), am procedat în același mod ca și pentru a găsi Δ(Z). Voi da un exemplu pentru claritate.
Găsit pentru o temperatură de 15 ° C următoarele sp. greutăți:

86022	La p -74.932
87195	»70.016

87230 »66.870
88402 »64.903
89335 »60.873
¿9597 »59.732
90636 »55.187
90760 »54.638
Întrucât există unele foarte apropiate între ei, și ca și cu o mică diferență de bătăi. scale, este imposibil să se determine cu exactitate o schimbare destul de semnificativă a bătăilor. greutatea cu 1°/0, apoi se ia media pentru datele învecinate și pentru bătăi. greutate și pentru compoziția procentuală. Astfel primit bătăi. greutăți la 15°:
86020 la p = 74,932
87213 »69.943
88402 »64.903
89466 »60.302
90698 »54.912
* În aceste date, desigur, concluzionați o eroare mai mare decât în numerele date de experiența directă, dar această mică diferență în gradul de precizie nu are niciun efect asupra corecției calculate sp, greutate, deoarece atât valoarea lui r, cât și valoarea de Δ (p) sunt relativ destul de mici și introduse în ritm. eroarea de greutate (în a cincea zecimală) în comparație cu Δ(ρ) este foarte mică.

Din datele tocmai date, calculăm
♦ - S i - g
Pi - i - Pi '
adică împărțim diferența în bătăi. ponderi pe diferența în procente, ceea ce dă batai de schimbare. greutatea cu 1%, sau valoarea lui Δ(ρ)<
Valoarea lui Δ (p) calculată din fiecare două date cele mai apropiate este raportată la procentul mediu. Se dovedește:
La p = 72,438, valoarea lui Δ (p) = 239,1
» 67.423» 235.9
» 62.602» 231.3
» 57.607» 228.6
Aceste valori sunt supuse interpolării prin metoda celor mai mici pătrate. Pentru simplitatea calculelor, Δ (ρ) - 228,6 este luat pentru, iar p - 55 este luat pentru x, motiv pentru care s-a dovedit:
xi valori
17.44
12.42
7,60
2,61
ut valori
10.5
7.3
2.7
0
Interpolarea a arătat că dependența lui u de x exprimă destul de exact ecuația
u=-2,25-J-0,736æ.
De aici:
Δ(p) = 226,35 + 0,736 (p - 55).
De aici aflăm că Δ(ρ) la 60°/o = 230,1, la 65% -233,8 la 70% = 237,5.

În acest fel, observațiile pentru procente non-multiple sunt reduse la 25, 30, 35, .. ., 90, 95, 100%. Pentru procentele mai mici, datele sunt preluate de la Gilpin și Drinkwater și parțial din propriile definiții. Apoi s-a efectuat o interpolare, al cărei rezultat nu-l dau aici, pentru că încă mai conține un semnificativ

eroare de lipire. Această interpolare mi-a fost, totuși, utilă, nu numai în sensul că m-a convins de necesitatea interpolării până la ordinul opt și noua, ci mai ales în sensul că mi-a oferit valori mai precise pentru Δ(p).). Când au fost primite, am corectat din nou toate observațiile aplicând cantitățile γΔ(/>) la 0*15. Modificarea Δ(p) cu o modificare a metodei de a-l găsi s-a dovedit a fi neglijabilă în toate locurile, cu excepția spațiului de la 16 la 35°/0, deoarece aici Δ(p) se modifică foarte semnificativ (de la 122 la 122 la 35°/0). 182). In urma acestei corectii s-au obtinut numerele pe care le citez dupa aceasta:
Oud. greutate la
Cantitatea de alcool anhidru în greutate p 100   Cantitatea de apă în greutate q 015° C, raportată la apa la cea mai mare densitate 79367 Din multele mele definiții.
95   580862 Media a 3 din datele mele.
90   1082246»» 4»»
85   1583543Din una dintre definiţiile mele.
80   2084792 Media celor 2 măsurători ale mele.
75   2586006Din una dintre definițiile mele.
70   3087199 Media celor 3 determinări ale mele.
65   3588377"" 2""
60   4089536"" 3""
55   4590678»» 2»»
50   5091796"" 3""
45   5592875»» 4»»
40   6093900"" 3""
35   6594848Din 1 din definiția mea.
30   7095702 Media celor 2 măsurători ale mele.
25   7596445Din 1 din definiția mea.
20   8097080 Potrivit lui Gilpin.
15   8597682 Conform definiţiilor lui Gilpin.
10   9098315 Media definițiilor lui Gilpin,
5   9599041 Apă potabilă și a mea. De Drinkwater.
0   10099918După Kopp.
În compilarea mediilor, am respectat regula că
este dat la pagina 162, adică a luat datele, luând în considerare

greutatea de observare. Fiecare număr a fost corectat separat, înmulțit cu greutatea, apoi a fost luată media.
Tabelul de mai sus ar trebui privit ca rezultatul practic al definițiilor. Nu este introdus aici niciun număr care să nu fie luat din experiență pură (de aceea nu sunt luate datele Gay-Lussac pentru alcooli mai mici). Dacă aceste numere conțin mici corecții care au apărut datorită faptului că experimentele au fost efectuate la o temperatură diferită de 15 ° și datorită faptului că în timpul amestecării conținutul de alcool nu a fost egal cu multiplii numerelor

date în tabel, atunci aceste corecții sunt atât de mici și găsite într-un mod atât de precis încât aceste corecții nu au schimbat rezultatul direct al experimentului în demnitatea lui. Pentru a rămâne fidel acestui principiu, am luat pentru 40, 45 și 50 ° / despre bătăi de alcool. greutăți determinate direct din date, nu cele derivate dintr-o formulă care exprimă compresia de la 40°/0 la 54°/0. Astfel, numerele din tabelul de mai sus conțin aceleași erori ca și în datele directe ale experimentului. Luând eroarea maximă a datelor Gilpin (pentru alcoolii mai mici) = 15, pentru datele Drinkwater = 6 și determinând din experimentele mele eroarea maximă a fiecărei determinări, am constatat (luând valoarea medie) că eroarea maximă a numerelor date în tabel (excluzând alcoolul anhidru și apa) = 4.3. Interpolarea a fost efectuată până când eroarea medie de calcul1 a fost mai mică decât cea mai mare eroare medie a experimentului. De asemenea, s-a observat că pentru fiecare valoare a variabilei valoarea calculată a ud. greutatea nu a diferit de valoarea observată cu mai mult decât valoarea celei mai mari erori de observare. Numai cu acest tip de interpolare se poate da rezultatelor interpolării mai multă încredere decât numerelor de observație directă. Numai aceasta ar putea atinge scopul interpolării, interpolarea care a fost efectuată pentru toate amestecurile de alcool cu apă. Scopul a fost dublu: găsirea unei expresii empirice a dependenței

1 Se determină cu ușurință din suma erorilor pătrate găsite folosind metoda Cebyshev, din suma erorilor pătrate calculate pentru fiecare termen.

mici nereguli împrăștiate în seria de date
pentru a interpola pentru toate valorile lui p din i acceptat ud. greutatea apei si alcoolului anhidru purtata de
W P)
poduri pentru schimbarea ritmului. greutate cu o modificare a procentului de alcool și eliminarea experienței.
De la 0 la 100,
(ca la p. 182), pentru p a luat valori de la 0 la 1, și nu de la 0 la 100 (prin care s-au obținut cifre care erau foarte incomode pentru numărare) și, în cele din urmă, a luat ud. greutatea apei peste 100 000. În primul rând s-au găsit valorile
S-99918 --------+ 20551
Când valorile astfel obținute au fost supuse interpolării, s-a dovedit a fi un dublu inconvenient: în primul rând, din inflexia rapidă a curbei și, în al doilea rând, din faptul că eroarea în F0(iS, p) este foarte diferit pentru diferite valori p, dacă permitem aceeași eroare de 5. Deci, dacă S este modificat la 10% cu 3, atunci FQ(S, p) se va schimba de la aceasta cu 33 (cu o valoare de \u003d 5023) , iar dacă schimbăm cu 3 la 50%, atunci din valoarea lui FQ(S, p) (și anume, 8614) se va schimba doar cu 14. Această distribuție neuniformă a erorii prezintă o dificultate uriașă în practica de calcul . Pentru a o evita, am încercat diferite metode și am optat pentru una care a dat cele mai bune rezultate. Constă în faptul că valoarea lui 5, și deci Fo(5, p), este acceptată la p = 0,5 (50%) ca neîndoielnic. Această ipoteză, care a simplificat foarte mult interpolarea, a putut fi făcută deoarece valoarea lui S la 50% a fost determinată din trei date care sunt foarte apropiate una de cealaltă. 8 la p = 50% este 91796, prin urmare FQ(S, p)=8614. Luând acest număr ca număr neîndoielnic, am mutat originea de-

a lungul axei absciselor (unde sunt reprezentate procentele) până în punctul corespunzător acestei valori incontestabile, și anume, toate procentele sunt modificate în p - 0,5. Pentru a facilita și mai mult calculele foarte complexe, valorile absciselor sunt mărite cu un factor de 20, adică se presupune că
x \u003d 20 (p - 0,5) \u003d 20p - 10.

Apoi obținem o serie de cele mai simple numere pentru x dat, și anume: -10, -9, -8, . ., 0, 1, 2, . .   9, 10. Acesta este un transfer originea coordonatelor a simplificat foarte mult interpolarea, deoarece conform metodei Chebyshev, fără de care, desigur, mi-ar fi imposibil să fac această interpolare, toate valorile lui bm (p. 170): (0,1), (0,3), . . ., (1.2), (1.4), . .., (2.3), (2.5), . . . au fost egale cu 0, ceea ce a făcut ca toate calculele să fie reduse de cel puțin două ori.
Luând ca neîndoielnic valoarea lui FQ(p, S) la n = 0 (adică la p=0,5), a fost necesar să se găsească valorile
p)~8614 =^(5, p).
Curba care exprimă această funcție nu are o astfel de inflexiune precum curba care exprimă FQ(S, p) și, prin urmare, este calculată mai convenabil. Cu o creștere cu 3, valorile lui F1(S, p) s-au modificat după cum urmează: la p=0,1 (n = -8) F1(Si p) se modifică cu -4,2 (la o valoare de 449); la p=0,30 (x = -4) se schimbă în -3,6, la /7=0,80 (x = 6) se schimbă în -|-3,1; la p = 0,9 (n = 8) cu -|-4,2. În consecință, modificările în F1(S, p) sunt aproape aceleași pentru diferite valori ale lui p sau x, ceea ce simplifică foarte mult calculul. Dacă eroarea medie în bătăi. numim Δ, atunci eroarea in F1(Si p), exact, este egala cu
Δ
p(1 - p)x'
Pentru a găsi media
citind
eroare în F^S, p), găsim valoarea
Este egal cu (desigur, sau -)
ηΔ
—P)®
ignorând semnul -|-
= D 1,46.
12.32
Din moment ce cea mai mare eroare în bătăi. greutate = 4,3, apoi cea mai mare eroare (medie) din 7^(5, p) = 6,28. Interpoliro

Calculul a fost efectuat până când eroarea medie de calcul a fost mai mică decât această valoare.
Rămâne să menționez încă o împrejurare. Valorile lui Fq(S, p) și F1(S, p) la p = 0 și la p = i nu pot fi obținute direct din date, deci, de exemplu, pentru p = 0
0)
99918 - 99918
------θ-------+ 20551
i

O valoare nedefinită direct. A nu introduce valorile Fo(S, P) și P)
Pentru punctele extreme ale curbei, înseamnă a risca abateri mari de la experiență pentru valorile lui p apropiate de 0 și 1. Din acest motiv, parțial interpolări ale valorilor lui Fq(S, p) în apropierea valorilor p = 0 și p = 1, valorile lui F0(ó*, p) au fost găsite și pentru aceste puncte. Pentru a găsi FQ(S, p) la p = 0, au fost luate date despre apă potabilă. Aici sunt ei:
Procent de greutate alcool anhidru   Sp. greutate la -θθ_oφ 66sp. greutate la 15 °C corectată sau valoare 8 Fo (S, p)
199813997311870 _
299629995482093 _
3   99454993742493
4   99283992032788
599121990413169 _
6   98963988843530
7   98813987343911
8   98668985914308
9   98527984514671
10   98389983155023
Interpolarea prin metoda celor mai mici pătrate folosind metoda Chebyshev a dat expresia
FQ(S, p) = 1510 + 309,6r + 4,49r2.
Din aceasta se poate observa că pentru p = 0
Fq(S, p) = 1510 și, prin urmare, F1(S, p) = 710,4.
La pagina 184, este dată interpolarea valorilor FQ(S, p) pentru intervalul de la 85 la 100°/o, cu singura diferență că

variabila de acolo se ia nu p, ax = q, în plus, x se exprimă nu în fracții de unitate, ci în procente și, prin urmare, din formula (XXX) găsim pentru spațiul de la p = 1 la p = 0,85 sau din q = 0 până la q = 0,15:
Fo(5, p) = 10727,5 -188,729g + 2,969g2.
Unde aflăm că atunci când q = 0 sau când p = 1,
FQ(S, p) = 10727 și FQS, p) = 211,3.
Astfel, capetele curbei au fost determinate cu pozitivitate. Acum dăm un tabel cu valorile FQ (ó1, p) și ^(5, p).
Procentul de alcool în greutate   Valoare Pa *· +   ïx sau 20p valori -10 Ft(S, p) valori sau -8614   XCalculat prin formula (XXXV) sp. greutăți sau valori Slstí 1 «5 o η cu CO Pc
valori date sau și pentru interpolare
calculate prin formula (XXXIV) diferențe
Valori sau S -99918
0   01510   —10+ 710,4+708,38+2,0999180
5   0,053169   — 9+605,0+609,70—4,799039+2
10   0,15023   — 8+ 448,87+452,21—3,398313+2
15   0,156640   — 7+282,0+274,25+ 7,797689—7
20   0,27951   — 6+ 110,5+102,85+7,697087—7
25   0,258879   — 5— 53,0— 44,77—8,296437+8
30   0,39282   — 4—167,0—159,53—7,595696+6
35   0,359331   — 3—239,0—238,74—0,3948480
40   0,49177   — 2—281,5—284,43+2,993902—2
45   0,458909   — 1—295,0—301,59+ 6,692877—2
50   0,58614   0   —296,66   917960
55   0,558336   1—278,0—176,19—1,890679—1

60 0,68119 2–247,5–245,69–1,889537-1
65 0,657987 3–209,0–208,95–0,0883770
70 0,77937 4–169,25–267,60–1,787201–2
75 0,758007 5–121,4–121,24–0,2860060
80 0,88218 6- 66,0– 68,07+2,184790+2
85 0,858575 7– 5,6– 6,13+0,5835430
90 0,99154 8+ 67,5+ 64,83+2,782244+2
95 0,959841 9+ 130,3+140,70–4,480864–2
100 .1.010727 10+211.3+209.54+1.8793670

Alături de valorile date pentru F^S, p) sunt și acele valori ale acestuia care sunt calculate din dependența găsită prin interpolare. Ultima coloană este ocupată de bătăi. greutăți calculate prin interpolare și diferența dintre bătăile date. greutăți (p. 198) și calculate. Pentru a calcula bătăile. ponderi peste valorile lui F1(S, p), a fost folosită o formulă care decurge din relația dintre 5 și F1(Si p), și anume:

S \u003d 99918 - 20551r + p (1 - p) 8614 + p (1 - p) (20p - 10) F1 (5, p).

Pentru interpolare, care trebuia să continue până la ordinul al șaptelea, astfel încât eroarea de calcul să nu fie mai mare decât eroarea experimentală, pentru această interpolare au servit următoarele cantități auxiliare, denumite P. L. Cebyshev sugerează în memoriile sale:

(0,0) = 20
(0,2) = 770(1,1)= (0,2)
(0,4) = 50666(1,3)= (0,4)(2,2)= 21021
(0,6) = 3956810(1,5)= (0,6)(2,4)= 2006169
(0,8) = 335462666(1,7)= (0,8)(2,6)=183125481
(0,10) = 29828683850(1,9)= (0,10)(2,8)=16913371209
(0,12) = 2734857072266(1,11)= (0,12)(2,10)=1586452744041
(0,14) = 256075605906890(1,13)= (0,14)(2,12)=150783608624649
(3,3)= 622987,2
(3,5)= 75104568,0
(3,7) =7755240427,2
(3,9) =772129674936,0
(3,11) = 76122010551787,2.
(4,4) = 15648900,925
(4,6) =2328056759,582
(4,8) = 270877902170,17
(4,10) = 29105230719235,6

(5,5) = 441494601,350(0,2m -1) = 0
(5,7) = 76072932145,67(1,2 m) = 0
(5,9) = 9709997316363,75(2,2m -1) = 0
(6,6) (6,8) (3,2 m) = 0 = 10392654096,53 și T.D. = 2067857210166,9h_n
(7,7) = 277122585539,4
ah - 20
a2 = 38,5
a3 = 27,3
a4 = 29,63642

a5 = 25,11914
a6 = 28,21249
a7 = 23,53971
2m,. = 4-439,625
—15508,5
Suæ? = 4-183947,9
ΣM<^ = -1180412,1 =4-16676644,7
2^1 \u003d -96496978.5 S"X \u003d 4-1481152895.9 \u003d -8324149220.
Ko =+21,98125
Kj=- 20,141
K2 = +7,9455
Æ3 = -0,256744
Æ4 = -0,02409
K5 = +0,005616
Kÿ = -0,0004582
Æ. = -0,00001338
Ψ0(χ)=1
Ψ4 (χ) = X
Ψ2 (a;) = a;2 - 38,5
T3(a:) = w3-65,8g
Ψ4 (χ) = xi - 95,4364a;2 + 1141,00
Ψ5 (χ) = a:5 - 120,5556a;3 + 2793,84a;
Ψβ (a;) = a;6 - 148,768a;4 + 5486,34a;2 - 32190 ψ7 (a:) = a;7 - 172,308a^ + 8324,18a;3 - 97957a;

iad(o;) = +21,98
K1Ψ1(χ) = -20,141a;
Æ2T2 (l) = -305,90 +7,9455a?
VD (x) \u003d + 16,894X - 0,25674a?
#4Ψ4(α:)= - 27,49 +2,2990a;2
„&(*) = +15,676a: -0,67704a?
AL, (i) = +14,75 -2,5138a;2
ad(x) = +1,31IX -0,11138a:3

De aici deducem că și sau

Fx (5, p) \u003d -296,66 + 13,740l ψ 7,7307l2 - 1,04516l3 +
+ 0,044075l4 + 0,0079215l5 - 0,00045820l6 -
— 0,000013380l7. (XXXIV)

Pentru a găsi eroarea de calcul asociată cu utilizarea diferitelor comenzi, găsim:

(0,0) Æ2 = 9663,40 Sw3 = 1715776,19
(1,1) Km = 312358,11 ç4 = 1706112,70
(2,2) KÌ = 1327077,12 Sdì = 1393754,59
(3,3) Kl = 41065,79 Sdì = 66677,47
(4,4) K\ = 9081,53 Sdm = 25611,71
(5,5) Kl= 13899,71 Sdì =16530,18
(6,6) Æ« = 2202,00 Sd* = 2630,48
(7,7) K* = 39,51 Sdì = 428,48 Sd? = 381,98

Prin urmare, deducem că eroarea medie asociată cu restricția interpolării de către termenul /¡Γ7Ψ7(λ) este următoarea:

E7 =]/^^ = 4,37.

χ \u003d 20p-10

–0,024090zh4
+0,068165zh4
+0,0056160Z5
-0,00045820s8
+0,0023055s5 -0,000013380s7
Unde aflăm (p. 201) că eroarea medie bate. greutăți q=I4=3.
1,46
De fapt, diferența medie dintre sp. calculat și observat. ponderi (luând, desigur, numai acele valori pentru care S nu este luat ca o anumită valoare) = 2,6. Deoarece nicăieri valoarea calculată nu diferă de valoarea observată cu mai mult decât cea mai mare eroare, formula (XXXIV) oferă valori foarte probabile, care pot fi acceptate cu mai multă încredere decât numerele luate din experimentele directe.
Comparația sp. calculată și observată. ponderile arată că cel mai mare acord există tocmai pentru acele determinări care se fac cu o mai mare acuratețe, și anume pentru determinări de la 0 la 10% (definițiile Drinkwater) și de la 35 la 100% (cele mai bune definiții ale mele).
Valorile calculate folosind această formulă sunt afișate la pagina 203.
Din formula (XXXIV) deducem:
% (5, p) = 1530,2 + 24844,8r + 195911,2r2 - 1202079,2r3 ψ + 2448694,4r4 - 2061296r5 + 162016r6 C- 78361616r6 - 783616r2 Și de aici deducem că 515 \u003d 99918 - 19020.8r ψ 23314.6r2 + 171066.4r3 -
- 1397990.4r4 + 3650773.6r5 - 4509990.4rv + 2223312r7 +
+ 621600P8 - 1126144p9 ψ 342528p10. (XXXV)

Aici p este exprimat în fracții de unitate și bate. greutatea apei la cea mai mare densitate se presupune a fi de 100 000. *U15 exprimă sp. greutate (corectat pentru cântărire în aer etc.) la 15 °, presupunând [sp. greutate] de apă la 4° la 100.000.
Exact în același mod (p. 194-196), ca și pentru o temperatură de 15°, am făcut pentru a determina bătaia. solzi la alte temperaturi. Iată un tabel care rezumă rezultatele acestor calcule. Cifrele acestui tabel trebuie de asemenea privite (p. 199) ca date directe ale experienței. Pentru procente sub 35 de bătăi. greutăţile sunt luate de la Gilpin. Pentru apă se iau numerele Kopp.
Conținut de greutate greutate derivată din experiență, luând bătăi. greutatea apei în prezența unui anhidru mai mare decât densitatea sa peste 100.000
alcool în procente la 0 ° C la 10 ° C la 20 ° C la 30 ° C

0	99988999759983199579
599135991139894598680 _	
10	98493984099819597892
15	97995978169752797142
20	97566972639687796413
25	95115966729618595628
30	96540959989540394751
35	95784951749451493813
40	94939942559351192787
45	9397793254924'9391710
50	92940921829140090577
55	91848910749027589456
60	90742899448912988304
65	89595887908796187125
70	88420876138678185925

75	87245864278558084719
80	86035825158436683483
85	84789839678311582232
90	83482826658180180918
95	82119812918043379553
100	80625797887894578096

Interpolarea acestor numere a prezentat mai multe dificultăți decât am crezut la început. După ce am încercat diferite metode, m-am hotărât pe următoarea, care s-a dovedit a fi cea mai bună, totuși

nu pe deplin satisfăcător. Evident, este posibil (după (XXXIII)) să se pună

^ = í15+(15-0F(p, Z),

deoarece această formulă înseamnă doar că pentru ¿=15 St = S15ì ceea ce este fără îndoială. În ceea ce privește F(p, t), acesta se dovedește a fi dependent atât de t, cât și de p. La p=i și la p=0, iau valorile sale ca fiind neîndoielnice - acestea sunt esența funcțiilor de temperatură, le numesc F1(t) (pentru alcool anhidru, p = 1) și Fo(¿) (pentru apă, p = 0). Este evident, așadar, că

5< = 5I5 + (15-0{/'o(í)ι'+ρ[Λ(O-/'o(í) + (1-ρ)Ψ(ρ,O]}· (XXXVI)

Valorile lui Fo (g) și (g) sunt alcool ușor anhidru și anume:

se găsesc din sp. solzi de apă și

La * = 0F0(i)= 4,67:M)= 83,87

» »10»11.4»84.2

» »20»17,4»84,4

» 30»22.61»84.73

sau în general (în intervalul de la 0 la 30°):

Fo(t) = 4,67 + 0,7105g - 0,00376g2;

L (r) = 83,87 + 0,0338U - 0:00022r2.

(XXXVII)

Prin urmare:

L (0 - (0 = 79 20 - 0,6767g + 0,00354g2. (XXXVIII))

Astfel, în formula (XXXVI) rația p, a cărei valoare este dată în și, prin urmare, pentru datele t și p date de formula

— F(t.

15 - i

t/ 4 -------p------_L(O+*o(O

ψ(ρ, t) =------L

14 D. I. Mendeleev

1

cunoscut ó\5

207), FQ(t) și L(r), valorile lui ψ(p, z),

(ca o funcție

În această formulă, precum și în întregul calcul ulterior, p este exprimat în fracții de unu, și nu în procente.

P Valori ψ (p, t) la temperaturi (date din experimente) valoarea (P)

0°10°20°30°

12345678

0,05 - 46,95 - 5,05 - 41,16 - 37,56 - 40,3 - 48,15+0,06 - 0,38

0,1 - 6,56+ 5,78- 5,67 - 8,31 - 6,7 - 1,82 - 0,12 - 0,07

0,15 + 30.2024.154- 38.714- 35.674- 32.84- 37.86—0.42+0.21
0.2 71.3857.7569.8861.9066.470.02+0.050.44
0.25 110.5692.8086.5384.2796.694.360.980.62
0.3 132.57129.33100.39,103.64117.8111.101.310.76
0.35 131.91124.48113.91108.40120.1120.870.760.86
0.4 135.50126.17140.67111.78124.6124.600.670.92
0.45 133.42126.22118.00110.11121.8123.490.710.93
0.5 128.00117.60113.00110.48118.9118.9»0.89
0.55 120.56112.98105.4299.58110.0112.230.620.82
0.6 117.25109.6899.7593.10105.1104.880.820.70
0.65 110.11104.9797.5190.14100.298.150.740.53
0.7 101.0396.3792.5390.1795.593.150.250.32
0.75 98.8497.0893.2088.6893.990.710.460.07
0.8 93.5596.0085.7592.8593.091.30+0.14—0.22
0.85 86.9390.2787.6094.2790.494.95—0.39-0.57
0.9 73.1080.90120.10110.2092.5101.15—1.70—0.95
0.95 79.20101.80106.40122.40101.1118.78—1.71-1.38

Comparând valorile lui ψ (p, i) de-a lungul liniilor orizontale și verticale, observăm că această funcție depinde și de p și de ¿, dar în limita erorii experimentale, putem presupune, așa cum a arătat testul, că

Ψ (p, t)=oi5 (P)+(15 -0 (P)> (XXXIX) și deci la Z = 15

ψ(ρ, o—Mp)

Pentru a găsi valoarea medie a lui θ1B(p), am făcut acest lucru: am adunat datele din experiența valorii lui ψ (p, i) și am împărțit la 4, care va fi

este adevărată dacă ecuația (XXXIX) este adevărată, deoarece 15° se află chiar la mijloc între valorile date ale lui ψ(p, t). Dar, deoarece valorile lui ψ(p, t) conțin erori inegale, această metodă a trebuit să fie modificată ușor, în conformitate cu ponderea diferitelor valori ale lui ψ(p, /). Să presupunem că datele 5 conțin eroarea Δ, atunci valorile ψ (p, t) vor conține eroarea

Δ

(i5-r)p(i-p) ·

Prin urmare, valorile lui ψ (p, /) pentru 0 și 30° vor conține de trei ori mai puțină eroare decât valorile pentru 10 și 20° și, prin urmare, ponderea numerelor date în coloanele 1 și 4 este nouă ori mai mare decât în coloanele 2 și 3. Din acest motiv, pentru a găsi valoarea experimentală a lui θ15(ρ), am luat media după cum urmează: de 9 ori valorile primei coloane se adaugă cu valorile Coloanele a 2-a și a 3-a și cu de 9 ori valoarea coloanei a 4-a. Suma rezultată a fost împărțită la 20, ceea ce a dat valorile lui θ15(p). Valorile obținute în acest fel pentru θ15(d) sunt date în tabelul din coloana a 5-a. Ele au fost interpolate în raport cu p prin metoda celor mai mici pătrate folosind metoda Chebyshev, luând valoarea pentru p = 0,5 ca fiind neîndoielnic,1 care a dat valorile

θ]5 (p) = 118,9 —5,87j— 1,037^ + 0,2381^ — 0,00070^— . _
— 0,000716X5, (XL)

1 Motivele care m-au determinat să accept ca neîndoielnic valoarea lui θ15 (p) * la p = 0,5 sunt aceleași ca și pentru interpolarea descrisă la pagina 200. Asemănarea funcțiilor a determinat în special acest lucru. Toate tehnicile au fost utilizate la fel ca pentru interpolarea lui Fq (S, p). Pentru a utiliza valorile (0,2), (0,4), . . ., (2,2),

(0,4), . . ., care au fost date la paginile 204-205, am mutat originea coordonatelor la 0,5, am luat ir = 20p - 10, am găsit valorile lui θ15 (p) la p = 0 și p = 1 (și anume , la p = 0 = -100 , pentru p = 1 = 4-120) u interpolând a constatat că

u \u003d -117,38-20,740α: 4 ~ 4,7612a: 2 - 0,01406x3 -0,014316x4.

Deoarece

θ15 (P) -118,9

u~~ p-0,5

unde i = 20p-10, ca în interpolarea anterioară. Există o mare similitudine între forma curbei θ15(p) și Fq(S, p) (p. 210), care depinde probabil de natura fenomenului. Din (XL) găsim prin înlocuirea valorii sale în loc de x:

θ15 (p) \u003d -99,6 + IObb.Zr - 577,Zr2 - 3596,6r3 +
+ 5613,8r4 - 2290,6r5.   (XLI)

Această formulă corespunde valorilor lui θ15 (p) prezentate în tabelul din coloana a 6-a.

Când au devenit cunoscute, este evident (prin formula XXXIX) că θ

/pch_Ψ(A O -WP)

(P) -----Ï5ΣΣ7--- ·

Calculez aceste valori din datele din tabel și dau media lor în penultima coloană a tabelului precedent. Valorile medii se găsesc în funcție de ponderea datelor, la fel cum se găsesc numerele din coloana a 5-a. Aceste valori sunt interpolate în raport cu p (similar celor două interpolări anterioare) și dau expresia

θ, (p) \u003d - 0,74 + 7,67r - 8,77r2. (XLII)

Conform acestei formule, pentru datele p, se calculează valorile ft), date în coloana a 8-a a tabelului anterior. Fara indoiala

Acea

θ15 (p) \u003d 118,9 - 1,037 * 2 - 0,00070 * 4 + x (-5,87 + 0,2381 * 2 _ 0,000716 **).

Conform acestei formule (echivalent cu formula XL), se găsesc valorile lui θ15(p), care sunt date în tabelul din coloana a 6-a. Pentru interpolarea descrisă, valorile numerelor auxiliare, în plus față de cele date la paginile 204-205, sunt:

=4-593; 2 = -16682; 2"X \u003d + 94194; 2ut.x®=-1106438; 2 „X = 4-8088954.Kq = +29,65; Æ1 = -21,665; K2 = +3,3949; A73 = -0,01406; AG4 = -0,014316.

că acest ultim calcul nu a fost dus suficient de departe. Pentru a vedea în ce măsură metoda dată de interpolare satisface datele experimentale, calculez prin formulele (XXXVI) și (XXXIX) ud. ponderi prin înlocuirea valorilor găsite ale funcțiilor:

°/o anhidru pe sarcină	Sp. calculat. greutate la 0°C la 10°C la 20°C la 30°C
0	99988999759983199579
10	98498984059819397882
20	97579972759687996409
30	96508959839539694763
40	94944942599353692790
50	92956921899139890595

60	90735899428912788299
70	88410876118678285931
80	86021852108436183479
90	83500826728180780911
100	80625797887894578096

Eroarea medie este de 8,4, dar pentru 30°/o (la 0°), pentru 40°/o (la 20°) și pentru 90% (la 0°), se remarcă o diferență semnificativă, arătând insuficiența formulele folosite de noi. Când voi avea timp, voi încerca să găsesc o expresie la fel de satisfăcătoare pentru fapt ca (XXXV).

Deci, formula corespunzătoare (XXXVI) și cu o anumită acuratețe exprimă schimbarea bătăilor. Greutatea diferitelor amestecuri de alcool și apă, în funcție de conținutul de alcool anhidru (p în fracțiuni de unitate) și de temperatură (g °C), este (conform formulelor de la XXXV la XLII) următoarea:

St = 99918 - 19020.8r ψ 23314.6r2 +171066.4r3 -1397990.4r4 4_ +
3650773.6r5 - 4509990.4r6 + 2223312r7 +02r7 +02r4 -1601 + 4r4 4_ 28p10
+ (15 - d) [4,67 + 0,7105g - 0,00376g2 + + p [79,20 - 0,6767r +
0,00354r2 + (1 - p) {-99,6 +
+ 1066. Sr - 577.Sr2 - 3596.6r3 + 5613.8r4 - 2290.6r5 +
+ (15 - d) (-0,74 + 7,67r - 8,7 7r2)}]].

Aici S este bătut. greutate la o temperatură de i ° C, luând apă la cea mai mare densitate ca 100.000.

Această formulă este, până la urmă, una dintre cele mai simple formule parabolice care exprimă valoarea lui St cu o precizie accesibilă experimentelor.

Trebuie gândit că progresele în mecanica moleculară vor face posibilă exprimarea acestei dependențe într-un mod incomparabil mai simplu.

Las concluziile care s-ar putea trage din aceasta formula, precum si gasirea unei formule mai exacte si mai simple, pana la alta data, cand valabilitatea unora dintre trasaturile pe care le-am observat este confirmata de alte solutii, pe care intentionez sa le fac. studiază în curând [9].

PRELEȚII DESPRE CHIMIA SOLUȚIELOR

SOLUȚII

CURSUL DE CHIMIE TEORETICĂ, MORT ÎN 1873-1874. PROFESOR MENDELEEV

[INTRODUCERE]

Înainte de a trece la prezentarea oricărui departament de chimie teoretică, este necesar să facem o scurtă schiță a diviziunilor sale. Scopul acestei diviziuni este pur practic, nu există o bază științifică aici.

Chimia teoretică poate fi împărțită în două mari diviziuni: statică chimică și dinamică chimică. În statica chimică, nu procesul reacțiilor chimice în sine este luat în considerare, ci rezultatele acestuia; cu alte cuvinte, sunt luate în considerare corpurile în repaus, înțelegându-le pe acestea din urmă în sensul convențional permis de vederile moderne, adică în sensul echilibrului mobil, sau, în expresia lui Thomson, în sensul mișcării armonice.

Informațiile noastre teoretice sunt concentrate predominant în această ramură a chimiei; a doua secțiune, dinamica, din cauza cantității

extrem de mici de informații, aproape că nu există ca parte independentă.
În departamentul de dinamică chimică se ia în considerare însuși procesul reacțiilor; acest departament, de exemplu, include măsurarea puterii afinității chimice între diferite corpuri, studiul fenomenelor fizice care însoțesc reacțiile chimice; Astfel, subiectul de studiu al unei părți speciale a termochimiei sunt termice:

fenomene din procesele chimice, cum ar fi eliberarea sau absorbția de căldură. În dinamică avem, așadar, o tranziție sau o legătură între chimie și fizică.
După ce ne-am familiarizat astfel cu caracterele celor două diviziuni principale ale chimiei teoretice, să trecem la o analiză a subdiviziunilor lor ulterioare.
Diferența dintre mișcările fizice și chimice se bazează pe conceptul că mișcarea fizică este mișcare armonică, repetitivă; procesele chimice, pe de altă parte, sunt determinate de mișcarea nerepetitivă. Să ne imaginăm două corpuri, a căror diferență, conform conceptelor actuale, se bazează pe diferența de mișcare a particulelor care le compun; dacă ne imaginăm în continuare că aceste două corpuri se pătrund unul în altul, atunci pot exista două cazuri: fie diferitele mișcări ale acestor două corpuri sunt distruse separat, unindu-se într-o singură mișcare, ceea ce determină caracterul noului corp care a luat ființă, astfel încât, în consecință, nu va exista pătrunderea repetată a particulelor dintr-un corp în altul; sau, în al doilea caz, diversele mişcări îşi vor păstra independenţa, astfel încât corpurile să rămână capabile de separare şi reuniune etc. Primul caz indică existenţa unui proces chimic, al doilea un fenomen fizic. Pe baza acestei diferențe, statica este împărțită în continuare în statică propriu-zisă și disociere.
Statica în sensul său propriu ia în considerare doar rezultatele proceselor chimice, adică rezultatele primului caz de pătrundere reciprocă a particulelor a două corpuri, presupunând însă, existența mișcării particulelor în aceste corpuri.
Disociația, în schimb, consideră corpurile în starea lor în care se poate presupune existența inconstanței chimice sau prezența mișcării fizice în ele, deși corpul rămâne același. Concluzia aici este că, în unele corpuri la o temperatură ridicată, particulele tind să se separe; dar în ele rămâne și, dacă temperatura nu este prea mare, și dorința unei noi conexiuni; dacă intensitatea acestor aspirații este echilibrată, vom obține un corp cu un definit

compoziție, în care mișcarea particulelor eliberate și reunite va avea loc, așadar, genul de „mișcare fizică.
Rezultatele proceselor chimice pot fi studiate din două părți, și anume: fie pentru a lua în considerare raportul de greutate al părților constitutive ale corpului rezultat, fie proprietățile fizice caracteristice acestuia. Prin urmare, statica în sensul propriu este subdivizată în continuare în stoichiometrie, sau statica relațiilor de greutate, și în chimie fizică, sau departamentul relației dintre compoziția corpului și proprietățile sale fizice.

Stoichiometria se ocupă de două tipuri de compuși chimici: a) definiți și b) nedeterminați. Ultima diviziune din starea actuală a științei poate fi considerată destul de artificială. Nu ne vom extinde asupra anumitor compuși chimici, întrucât acest departament se presupune a fi cunoscut, vom menționa doar că este mai bine dezvoltat decât toți ceilalți, fără a exclude doctrina compușilor chimici nedeterminați. Între ele se disting acum trei clase: a) aliaje, b) amestecuri izomorfe și c) soluții; aproape nicio altă informație. Soluțiile, cele mai studiate dintre compușii nedeterminați, oferă anumite motive să credem că nu există o graniță clară între compușii definiți și nedeterminați. Amestecuri izomorfe prezintă și unele relații complexe între părțile constitutive și nu constau în amestecarea acestora din urmă în toate proporțiile posibile. Dar totuși, datele nu ne permit să aflăm relația reciprocă dintre compuși definiți și nedeterminați.
Chimia fizică prezintă date foarte interesante și importante din punct de vedere științific. Este necesar doar să ne amintim cât de important a fost studiul densităților vaporilor și gazelor în raport cu proprietățile lor fizice în stabilirea conceptului de particule; de asemenea cunoscut este ajutorul semnificativ pe care îl aduce studiul capacităţii termice a elementelor pentru determinarea greutăţilor lor atomice; aceste exemple sunt suficiente pentru dorința celei mai mari dezvoltări a acestei ramuri a chimiei. Se ocupă de corpuri în raport cu toate fenomenele fizice: magnetism, lumină etc.

Cu această scurtă enumerare a subdiviziunilor introduse în statică, vom încheia considerarea ei și vom trece la dinamică.
Cel de-al doilea departament principal de chimie, dinamica, este angajat, ca deja. mentionat mai sus, studiul procesului reactiilor chimice. Ca și statica în sens propriu, dinamica studiază reacțiile din două părți: a) din partea relațiilor de greutate dintre corpuri în timpul reacției și b) din partea fenomenelor fizice care însoțesc reacția și își au originea în ea.
Prima parte a dinamicii poate fi atribuită, de exemplu, doctrinei vitezei de reacții. Investigațiile de acest fel au început cu observarea lui Vertelo a formării eterilor. Cu toate acestea, nu au fost primite date precise pentru a aborda această problemă. Acestea includ și studiile omului de știință englez Gladstone asupra activității chimice. Experimentele sale au fost după cum urmează. A luat soluții de $AgNO_3$ în apă de diferite concentrații și a coborât în ele o placă de cupru de o anumită suprafață și greutate; cuprul dizolvat, deplasând Ag din compuși, care a precipitat pe placă; după reacție, s-a măsurat cantitatea de cupru dizolvat. Din experimentele sale, Gladstone a dedus că această cantitate de cupru, sau substanță chimică
activitatea chimică nu depinde deloc de timp, de durata reacției, ci depinde de concentrația soluției,
iar raportul este astfel încât cu o dublare a concentraţiei activitatea chimică crește de trei ori, ceea ce este același ca în tabelul atașat:

Puterea soluției $AgNO_3$	
0,35%	1
0,35%	2
0,35%	3
0,35%	4

0,35%	5
0,35%	6
0,35%	7
0,35%	8
0,35%	9
0,35%	10
0,35%	I
0,35%	12

Cantitatea de solutie Cui
0,00475
0,01375
0,0245
0,0420
0,0600
0,0785
0,0975
0,1230
0,1440
0,1675
0,1955
0,2244

Aici, puterea în O.35°/o AgNO3 este luată ca unitate; placa de cupru din fiecare experiment a fost în soluție timp de 10 minute. Această regulă, dacă pot spune așa, două sau trei este valabilă și pentru alte combinații, cum ar fi Pb și Sn. Dar această relație între concentrare și activitatea chimică persistă doar până la un anumit grad de concentrare; la grade mai mari, acest raport trece în proporționalitate simplă, iar această modificare probabil trebuie pusă pe seama influenței apei.

Ulterior, această parte a dinamicii va ocupa același loc important ca și stoichiometria, dar până acum a fost puțin dezvoltată.

A doua parte a dinamicii se ocupă cu studiul fenomenelor fizice care au loc în timpul unei reacții. Primul loc este ocupat de termochimie. Dezvoltarea sa a început relativ recent. Până în 1810 sau 1812, degajarea de căldură a fost considerată rezultatul numai al proceselor fizice. În acel moment, ei priveau căldura ca pe un fel de materie imponderabilă, un lichid, care era conținut în cantități diferite în toate corpurile; în același timp, corpurilor cu o cantitate mare din acest lichid cald li s-a atribuit capacitatea de a-l turna în acestea din urmă atunci când intrau în contact cu corpurile care conțin o cantitate mai mică din acesta. Fenomenele termice au fost explicate în același mod în reacțiile chimice: numai ca urmare a unui simplu contact al corpurilor care reacţionează. Dar datorită cercetărilor lui Gay-Lussac, această ipoteză a început să scadă, iar din anii 1930 au început să privească procesele chimice ca singura sursă de căldură în reacții. Acest punct de vedere, însă, nu era în întregime corect: de exemplu, căldura este adesea absorbită în procesele chimice. Fondatorii termochimiei ar trebui considerați Favre și Zilberman, care au dat serii de numere. Acuratețea acestor numere a fost respinsă de unii oameni de știință, precum Thomsen, dar a fost dovedită de Vertelo. S-au făcut puține concluzii și generalizări din datele lui Favre și Zilberman; dar unele dintre cele făcute sunt foarte simple și clare; apropo, aceste date ne permit să concluzionam că reacția inversă

necesită aceeași cantitate de căldură ca și cea directă, doar cu semnul opus.

Unii oameni de știință au încercat să aplice datele termice * la determinarea puterii afinității chimice. procese chimice! sunt considerate de ei ca fiind căderea particulelor unui corp asupra particulelor altuia; Când particulele se ciocnesc unele de altele, căldura este eliberată. Considerațiile lor suplimentare sunt că, cu cât afinitatea dintre corpuri este mai puternică, cu atât tendința particulelor între ele este mai puternică, cu atât ciocnirea este mai puternică, cu atât se eliberează mai multă căldură. Aceasta, desigur, nu este altceva decât o ipoteză.
Problema cantității de căldură eliberată sau absorbită în reacțiile chimice este foarte complicată, deoarece alături de procesul chimic există și fenomene fizice care pot afecta și latura termică a lucrurilor. Nu știm ce parte din căldura degajată, de exemplu, trebuie atribuită unui proces chimic și ce parte unuia fizic. Este cert, însă, că procesele chimice sunt capabile în sine să genereze sau să absoarbă căldură; datele numerice ne sunt doar necunoscute, deoarece sunt mascate de fenomene fizice unice.

Studiul soluțiilor începe cu alchimiștii; în ele găsim primele informații despre soluții și chiar împărțirea acestora din urmă în saturate și nesaturate. Dar apoi, și încă mai târziu, pe vremea lui Lavoisier, ei încă nu făceau distincție între anumiți compuși chimici și cei nedeterminați și, în general, compușii chimici erau apoi priviți din două puncte diferite. Unii au privit compușii chimici și, prin urmare, soluțiile, ca compuși definiți; Prut a fost reprezentantul acestui punct de vedere. O viziune complet opusă a avut la început Bertollet, care nu a recunoscut deloc compușii în anumite proporții și a considerat toți compușii ca fiind nedeterminați. Ulterior, s-a convins de falsitatea concepției sale și, din acel moment, a început împărțirea compușilor în definiți și nedefiniti.
Această distincție a fost făcută cel mai strict în timpul lui Dalton și Berzelius, când acesta din urmă a descoperit legea echivalentelor. Dezvoltarea acestui punct de vedere a mers atât de departe încât au început să privească soluțiile și compușii chimici ca rezultatul a două forțe complet diferite: afinitatea chimică și afinitatea dizolvării, așa cum erau numite atunci, iar adeziunea a fost considerată cauza celor din urmă. . În același timp, s-a crezut că compuși chimici definiți apar între corpuri eterogene, adică posedă energii opuse, iar soluțiile apar între corpuri omogene. În acest moment, s-au obținut o mulțime de date faptice cu privire la soluții, de atunci sunt multe

mali, deși mai des și nu cu scop științific; Studiile lui Gay-Lussac asupra limitelor de solubilitate a diferitelor săruri datează din această perioadă; în același timp, Dalton a descoperit legea solubilității gazelor la diferite presiuni. Dar întrebările mai profunde despre esența soluțiilor nu au fost atinse.
Această viziune asupra soluțiilor a existat în rândul oamenilor de știință până în anii 1940, când a început o schimbare în această

viziune din cauza unor observații asupra aliajelor. Și anume, pentru unele aliaje α s-au găsit relații de lipire între părțile constitutive, ceea ce a făcut necesară privirea aliajelor, care aparțineau și compușilor nedeterminați, ca compuși analogi celor definiți.
Ulterior, acest punct de vedere a fost transferat altor compuși nedeterminați, inclusiv soluții, iar studiul acestora din urmă a mers de atunci în această direcție. Acest punct de vedere a fost susținut de alte fapte; s-a constatat că HG1 și HNO_3, atunci când sunt dizolvate, dau compuși chimici destul de definiți cu apa. Observațiile asupra proprietăților fizice ale soluțiilor, capacitatea lor termică, înghețarea etc., au condus la aceeași concluzie.
Primele studii asupra fenomenelor termice au aparținut Persoanei. El a investigat capacitatea termică a soluțiilor și căldura latentă în timpul formării lor. În ceea ce privește ultima întrebare, a ajuns la concluzia că absorbția sau degajarea de căldură se datorează următoarelor trei acte care au loc în timpul dizolvării sării: 1) combinația chimică a sării cu o anumită cantitate de apă, ca urmare din care se eliberează căldură; 2) „o modificare a stării fizice a sării cu topire, în timp ce căldura este absorbită și 3) distribuția particulelor compusului chimic rezultat cu apă între particulele din restul masei de apă. Aici se absoarbe și căldura. Absorbția sau separarea căldurii este determinată, așadar, doar de marea predominanță a unuia dintre aceste fenomene.
Acum, pentru a explica fenomenul de dizolvare, ei adaugă la acesta conceptul de disociere. Analogie între aceste două fenomene

următoarele: la fel cum doar una dintre părțile constitutive, și anume apa, poate fi adăugată într-o soluție a unui corp la o anumită temperatură, la fel doar una dintre părțile constitutive, și nu corpul însuși, poate fi adăugată unui corp care a suferit disocieri.
Pe de altă parte, ei încearcă să demonstreze că în soluții un corp dat suferă o descompunere, al cărei grad depinde de diferite condiții. Level, care a descoperit soluțiile suprasaturate în 1840, a arătat că soluția conține un anumit compus care poate exista în stări izomerice în anumite condiții.
Viziunea soluțiilor ca disociere nu s-a dezvoltat încă, astfel încât problema esenței soluțiilor nu a fost încă rezolvată și conceptul lor nu este clar. Principala dificultate a întrebării este că soluțiile contrazic ipoteza atomistă, care stă la baza întregii chimie moderne. Acum soluțiile sunt definite ca compuși în proporții nedefinite a două corpuri și se formează un corp omogen, având proprietățile fizice - mai precis, starea fizică (Aggregatzustand) - una dintre părțile constitutive. Cuvântul „soluții” înseamnă de obicei doar soluții de gaze, lichide și solide în lichide. Dar acest concept este îngust și, prin urmare, incorect. Poate exista și o dizolvare a unui gaz într-un solid, a unui lichid în gaze etc. Există unele indicii ale Regnault pentru existența acestui din urmă fenomen. El a observat că elasticitatea vaporilor din aer nu este egală cu elasticitatea din spațiul fără aer, deși, ținând cont de proprietățile gazelor, ar fi trebuit să se aștepte la contrariul. Din acest fapt se poate concluziona că între vapori și aer există o legătură mai strânsă decât simpla amestecare, aceeași legătură ca între un solvent și un telohed dizolvat; aici avem deci un indiciu al existenței unei soluții de

lichid în gaze. Nu ne vom ocupa de aceste întrebări, ci vom lua în considerare doar soluțiile de gaze, lichide și solide în lichide.

Solubilitatea mai mare sau mai mică a gazelor în lichide depinde de mai multe motive: de natura gazului și a lichidului, de temperatură și de presiune. În ceea ce privește prima condiție, se disting solubilitatea gazelor de constantă și a gazelor care se condensează într-un lichid, gaze care nu au afinitate chimică pentru solvent și o au. Legile găsite pentru dizolvarea gazelor (Henry-Dalton) sunt valabile doar pentru primul fel de gaze și s-a observat o asemenea dependență că, cu cât un gaz se abate mai mult de legile lui Gay-Lussac și Mariotte, cu atât se abate mai mult. din legea Henry-Dalton. De asemenea, gazele care formează compuși chimici puternici cu un solvent nu respectă ultima lege.
Nu au fost găsite legi pentru gazele imperfecte. S-a observat doar că, cu cât un gaz se condensează mai ușor, cu atât solubilitatea sa este mai mare; În ceea ce privește partea chimică a materiei, s-a constatat că un gaz este mai solubil într-un lichid de natură similară acestuia, adică, de exemplu, orice hidrocarbură va fi mai solubilă în compuși lichizi carbonați decât chiar și în apă sau altele asemenea. :
CO_2 în 100 volume de H_2O la 0° și 760 mm presiune. se dizolvă în cantitate de 179,7 volume
CO_2 în 100 de volume de alcool la 0° și 760 mm presiune. se dizolvă într-o cantitate de 432,9 volume
OH_4 în 100 volume de H_2O la 0° și 760 mm presiune. se dizolvă într-o cantitate de 5,5 volume
GH_4 în 100 de volume de alcool la 0° și 760 mm presiune. se dizolvă într-o cantitate de 52,0 volume

C_2H_4 în 100 de volume de H_2O la 0° și o presiune de 760 mm. se dizolvă într-o cantitate de 25,6 volume
C_2H_4 în 100 de volume de alcool la 0° și 760 mm presiune. se dizolvă într-o cantitate de 359,5 volume
Deși aceste observații sunt foarte puține la număr, regula de mai sus poate fi totuși derivată din ele.
Un tip similar de fenomene aparține dependența solubilității unui gaz într-un lichid de acele substanțe care sunt deja dizolvate în acesta din urmă. În acest caz, solubilitatea gazului poate crește sau scădea. Apa pură absoarbe în general mai mult gaz decât soluțiile apoase de săruri și alte lichide. Adăugând orice sare sau H_2SO_4 într-o soluție de gaz, cea mai mare parte poate fi izolată.
În alte cazuri, se observă exact invers: solubilitatea gazului crește. Aici, se pare, trebuie să presupunem formarea unui anumit compus chimic, deși unul foarte slab. Deci, de exemplu, apa în prezența sulfatului de protoxid de azot [fier] absoarbe mai mult NO decât apa pură. În favoarea formării unui compus chimic aici, de exemplu, colorarea maro închis a soluției de $FeSO_4$, care apare atunci când NO este trecut în ea, vorbește în favoarea formării unui compus chimic, în timp ce soluțiile de NO și $FeSO_4$ separat în apa sunt incolore. Deși gazele în aceste cazuri sunt totuși ușor eliberate, chiar și numai cu o scădere a presiunii, acest lucru nu exclude ipoteza făcută: combinația unui gaz cu un corp dizolvat este probabil foarte slabă.

În ceea ce privește efectul temperaturii asupra solubilității, se poate concluziona că odată cu creșterea temperaturii, solubilitatea unui gaz scade; Această dependență este diferită pentru diferite gaze. Pentru oxigen, solubilitatea de la 0 la 23°C se modifică foarte puțin, dar în așa fel încât, conform observațiilor lui Carius, solubilitatea crește odată cu creșterea temperaturii [10].

Temperatura Celsius	Coeficientul de solubilitate al O_2 în alcool
1,0°	0,28389
4.5	0,28588
23.1	0,28469

Pentru alte gaze, modificarea solubilității este mult mai accentuată; pentru CO_2 în apă găsit:

Temperatura Celsius	Coeficientul de solubilitate
4,4°	1,4698
13,8	1,0654
22,4	0,8642

Solubilitatea gazelor în funcție de temperatură este de obicei exprimată grafic prin reprezentarea grafică a temperaturii pe abscisă și a coeficienților de solubilitate pe ordonată.

Pentru dependența solubilității gazului de presiune, există binecunoscuta lege Henry-Dalton, care afirmă că cantitatea (greutatea sau volumul) de gaz dizolvat este proporțională cu presiunea. Această lege, după cum s-a spus, se aplică doar gazelor perfecte: a fost studiată doar în limite limitate (cea mai mare presiune nu a depășit 6 atmosfere) și se poate crede că nu este tocmai exactă, cum ar fi, de exemplu, legea lui Mariotte. Saussure, Bunsen și alții au fost implicați în verificarea acestuia. Dintre studiile mai noi, este necesar să menționăm studiile lui Khanykov și Luginin privind solubilitatea CO_2 în apă sub diferite presiuni. Alegerea unui gaz precum CO_2 pentru verificarea legii lui Dalton nu are succes, deoarece acest gaz se condensează într-un lichid. Ca contor de absorbție, Khanykov și Luginin au folosit un clopot de sticlă calibrat, de 304 mm înălțime și 20 mm în diametru interior, care putea fi blocat ermetic cu un robinet. CO_2 pur și apă fără aer au fost introduse în clopot peste mercur și s-au determinat volumul, temperatura și presiunea. Apoi clopotul a fost pus într-o baie de apă, a cărei temperatură a fost menținută cât mai constantă, de obicei aproximativ 15 °; conținutul clopotului era supus unei anumite presiuni cu ajutorul unui manometru cu mercur [p], robinetul era blocat, iar cu ajutorul unui proiectil special clopotul era agitat constant. După aceea, clopotul a fost conectat din nou la un manometru, presiunea inițială a fost setată prin adăugarea de mercur și s-au determinat volumul și temperatura; au inchis robinetul, au scuturat aparatul etc pana la volum

gazul nu a încetat să se schimbe. Această metodă permite, pentru aceeași cantitate de gaz și apă, să se determine cantitatea de gaz absorbită corespunzătoare diferitelor presiuni. Odată cu noua umplere

cu gaz și apă, au încercat să-și păstreze volumele, dacă se poate, la fel. Volumele de CO_2, ca întotdeauna, au fost reduse la 760 mm de presiune și 0°. Khanykov și Luginin au obținut următoarele numere (P înseamnă presiune și este coeficientul de absorbție):

P	697.7809.01289.41469.92002.6
a	0.9941.1621.8652.1622.907
R	2369.62554.02738.33109
a	3.4863.7754.0004.500

Dacă legea lui Dalton ar fi adevărată, atunci raportul ar fi valoare constantă, în timp ce datele lui Khanykov și Luginin nu dau o asemenea valoare constantă: pentru primele numere acest raport este 0,135, pentru ultimele 0,144, iar această creștere este atât de regulată încât nu poate fi pusă pe seama imperfecțiunii experimentelor. Pe de altă parte, aceste abateri nu pot fi atribuite abaterilor de la legea lui Mariotte, deoarece acestea din urmă sunt mai mici. De aici rezultă că legea lui Dalton nu este absolut adevărată, dar între limite limitate și la presiuni apropiate de atmosferă, poate fi considerată adevărată.

Deja din aceste experimente se poate observa că determinarea solubilității unui gaz se reduce la determinarea volumelor de gaz înainte și după dizolvare; în ultima definiție, trebuie luată în considerare și elasticitatea vaporilor de apă,
cu excepția presiunii și temperaturii, a căror determinare este necesară în ambele cazuri. Pentru astfel de studii, se folosește un proiectil numit absorbțiometru. Descrierea lui
se presupune că este cunoscut și, prin urmare, ne limităm la doar câteva observații cu privire la înainte de a-l trata.

O condiție importantă pentru calitatea unui absorbiometru este calibrarea tubului său interior. Pentru calibrare luați

se toarnă în tub cantități egale de mercur în greutate și se notează volumele corespunzătoare acestor greutăți; pot fi turnate și anumite volume egale de mercur, pentru a le obține se folosesc cupe de diferite dimensiuni cu margini măcinate; se toarnă mercur în ele, iar excesul său este îndepărtat cu un capac lustruit până la marginile cupei, dar această metodă este mai proastă decât prima. Influența meniscurilor este distrusă fie prin calcul, fie prin distrugerea lor, care se realizează prin turnarea unei soluții de sublimat; cea din urmă metodă nu este utilizată pentru etalonări precise.

Experiența ne duce la concluzia că obținem cele mai bune rezultate atunci când calibrăm tubul în poziția în care vor fi efectuate experimentele. Pentru a face acest lucru, umpleți tubul, întoarceți capătul deschis în jos (furnizat cu un robinet, desigur) și determinați volumul cântărind mercurul turnat. La umplere, în acest caz, este necesar să se evite prezența bulelor de aer între pereții tubului și mercur. Acest lucru se realizează prin coborârea tubului de păr care vine din vasul cu mercur până la fundul tubului de absorbție și prin pomparea aerului din acesta din urmă.

Lățimea tubului interior are un impact uriaș asupra acurateței rezultatelor: prea larg va afecta negativ determinările de volum din cauza modificării mici a înălțimii lichidului; prea îngustă din cauza capilarității. Când înșurubați un tub deja umplut cu mercur, apă și gaz cu o piuliță, care se efectuează sub suprafața mercurului într-o baie, piulița este umezită cu sublimat, astfel încât bulele de aer să nu

intre în tub, deoarece după o astfel de umezire mercurul se lipește mai bine de nucă.
Pentru a determina solubilitatea unui gaz folosind un contor de absorbție. pe lângă temperatura și înălțimea barometrului, sunt necesare încă patru observații: 1) înălțimea mercurului în cilindrul exterior, 2) înălțimea mercurului în tubul interior, 3) poziția suprafeței superioare a apei. în tubul interior, 4) și același lucru pentru cilindrul exterior.
Numerele obținute sunt convertite într-un mod cunoscut, adică înălțimile mercurului și apei la temperatura experimentului sunt reduse la înălțimile

la 0°, se corectează volumul măsurat de gaz etc., iar numerele rezultate sunt introduse în formulă
a_1GIR _ 7ιΛΊ h[_7QQ 760 J'
unde α este coeficientul de solubilitate dorit; V este volumul de gaz înainte de experiment, redus la 0° și sub presiune P; este volumul de gaz după experiment la 0° iar presiunea h este volumul solventului.
Această formulă este derivată după cum urmează: volumul de gaz absorbit este egal cu volumul luat, fără ca volumul să rămână după absorbție, adică.
oase; pentru a determina coeficientul de solubilitate, adică ɵ. volumul absorbit de un volum de lichid, expresia anterioară trebuie înmulțită cu y; dacă se cunoaşte a, atunci V - v1 = volumul gazului absorbit = ^^p unde literele au aceeaşi semnificaţie!12].
În ciuda utilizării generale a acestui dispozitiv, acesta are câteva dezavantaje:
1) a introdus, după cum am văzut, o soluție de sublimat, care, foarte posibil, participă la absorbție; această din urmă împrejurare nu este de obicei luată în considerare;
2) inegalitatea temperaturii în diferite straturi de apă și mercur; acest inconvenient poate fi eliminat prin utilizarea unui agitator;
3) influența lățimii tubului interior, care a fost deja menționată;
4) este imposibilă instalarea tubului interior perfect vertical, ceea ce împiedică determinarea corectă a presiunii;
5) gazul * este de obicei măsurat în stare umedă.
Pentru gazele slab solubile se poate folosi același dispozitiv, dând tubului interior doar o astfel de formă încât să îmbunătățească măsurarea volumelor.
Pentru gazele cu solubilitate ridicată se folosește o metodă chimică, care, de exemplu, a fost folosită de Carius pentru a determina solubilitatea amoniacului. Esența acestei metode

constă în trecerea amoniacului prespălat în apă până când acesta din urmă este saturat cu acesta, observând în același timp presiunea și temperatura la care se efectuează experimentul; cantitatea de amoniac se determină prin titrare cu acid sulfuric. Această metodă necesită multe condiții. Dacă amoniacul este trecut în apă într-un vas deschis, atunci se va dizolva sub o presiune parțială mică, care poate varia pentru diferite experimente și, prin urmare, numerele obținute nu vor fi exacte.

Este necesar, așadar, ca apa să fie înconjurată doar de o atmosferă de amoniac, apoi, în funcție de presiune, se va modifica și cantitatea de gaz dizolvat; dar pentru a îndeplini această condiție, este necesar să se efectueze saturația într-un spațiu închis. Un fel de lichid este folosit pentru blocare. Gazul este trecut printr-un balon Wolff, iar când se poate presupune că aerul a fost expulzat din întregul aparat, se introduce un vas cu o anumită cantitate de lichid care trebuie absorbită; acesta din urmă se pune într-o baie de apă, a cărei temperatură este determinată. Presiunea în care se produce dizolvarea în aceste condiții va fi o valoare complexă, este egală cu suma presiunilor: presiunea atmosferică și coloana de lichid din tubul mijlociu al balonului Wolffian; înălțimea acestei coloane se traduce în înălțimea unei coloane de mercur care produce aceeași presiune; prin urmare, trebuie cunoscută densitatea lichidului de barieră. Temperatura la care are loc absorbția este determinată, după cum s-a spus, de temperatura băii în care se află vasul cu lichidul absorbant. Acesta din urmă primește forma prezentată în desen; când saturația s-a terminat, o minge de un anumit volum este blocată într-un cu un stick lustruit mn; se scurge solutia ramasa la varf si se toarna in locul ei apa pura care, dupa indepartarea batonului, dilueaza solutia de NH_3 si face astfel posibila mentinerea ei in aer liber, in timpul titrarii, fara pierderi de amoniac. Această metodă nu oferă încredere în acuratețea numerelor obținute.
Având în vedere metodele utilizate pentru a determina solubilitatea gazelor, ar fi necesar să se procedeze la o descriere a proprietăților gazului.
Bibi ii oteka „Alergă și credință”

solutii. Dar soluțiile de gaze sunt bine studiate în ceea ce privește proprietățile lor numai pentru gazele care se dizolvă bine,
și, în plus, sunt atât de asemănătoare cu soluțiile de corpuri solide și lichide încât descrierile lor pot fi atribuite descrierii acestora din urmă. Proprietățile soluțiilor de gaze care sunt constante, ușor solubile, sunt aproape complet necunoscute.
Nu ne vom opri acum asupra dizolvării amestecurilor de gaze, deoarece fenomenele observate în acest caz vor fi înțelese mai clar după familiarizarea cu teoria gazelor. Esența legii presiunii parțiale, care guvernează aceste fenomene, este că oricare
un gaz, într-un amestec cu alții, se dizolvă numai sub o presiune specifică lui singur, și nu sub presiunea întregului amestec; oxigenul din aer se dizolvă numai sub presiune egală cu 1/5 din presiunea atmosferică.
Această lege face posibilă utilizarea dizolvării la un anumit volum de lichid ca mijloc (pentru determinarea raportului cantitativ al gazelor dintr-un amestec, dacă acestea din urmă sunt cunoscute și se determină coeficienții lor și când diferite volume de lichid acţionează asupra
■—n
volume egale ale unui amestec de gaze, puteți determina coeficientul acestora
factori de absorbție, natura lor și cantitatea relativă. Toate aceste calcule simple, care oferă un mijloc de rezolvare a unor astfel de întrebări, se bazează pe legea presiunii parțiale.
Opiniile moderne despre dizolvarea gazelor sunt ușor de înțeles când facem cunoștință cu punctele de vedere asupra naturii gazelor, prin urmare ne vom familiariza mai întâi cu acestea din urmă.

Acum este acceptat că gazele sunt compuse din particule sferice elastice, sau atomi, care se mișcă în toate direcțiile cu viteze diferite pentru diferite gaze. Fiind închiși într-o coajă, atomii, în mișcarea lor, lovesc în ea; fenomenele produse de aceste impacturi vor fi de două feluri: presiunea produsă de gaz pe carcasă depinde de numărul de impacturi primite de o unitate de suprafață pe unitatea de timp; temperatura gazului depinde de viteza de mișcare a gazelor, de forța de muncă a acestora;

cu o creștere a acestei viteze, care are loc atunci când gazul este încălzit, temperatura acestuia din urmă crește și invers. În ceea ce privește presiunea, s-a constatat că aceasta este proporțională cu numărul de impacturi primite de carcasă, dacă numărul de impacturi crește, fie de la o creștere a numărului de atomi, fie de la o creștere a vitezei de mișcare a acestora, prin de n ori, atunci presiunea va crește de n ori. Această ipoteză explică toate fenomenele de dizolvare a gazelor și însăși esența dizolvării. Dacă un gaz intră în contact cu un lichid, atunci particulele sale vor lovi acest lichid și, ca urmare, vor pătrunde în el, se vor stabili între particulele sale constitutive. Dar se presupune că există o mișcare a particulelor în lichide și, prin urmare, particulele de gaz care au căzut în el vor lua parte la ea și, ca urmare, se pot apropia din nou de suprafața lichidului și chiar o pot ieși în spațiu, dând drum spre alte particule de gaz. Cantitatea de gaz din lichid va crește până când numărul de particule de intrare și de ieșire va fi egal.

Apoi, dacă nu se modifică anumite condiții, cum ar fi presiunea, cantitatea de gaz dizolvat nu va crește și vom avea un caz de saturație.

Dacă pe unitate de suprafață există n impacturi ale particulelor unui anumit gaz, atunci un anumit număr din acesta din urmă va intra în lichid, o anumită cantitate de gaz se va dizolva; dacă creștem cumva numărul de impacturi de 2 ori, atunci de două ori mai multe particule de gaz vor intra în lichid și de două ori mai multe se vor dizolva. Numărul de impacturi poate fi mărit fie prin înjumătățirea volumului gazului, fie prin dublarea numărului de particule din acesta; ambele metode se reduc la creşterea presiunii asupra gazului. Avem legea Henry-Dalton. După cum se știe, această lege este aplicabilă numai gazelor slab solubile; în dizolvarea altor gaze, probabil acționează alte forțe.

Saturația, așa cum am văzut, este un echilibru între particulele de intrare și de ieșire - dacă numărul primelor scade, numărul celor din urmă crește, până când echilibrul apare din nou. Dacă saturăm un lichid cu gaz A și îl introducem în atmosferă

sfera de gaz B, apoi particulele de gaz A vor ieși până la numărul de particule A acumulate în spațiul înconjurător, care este necesar pentru echilibru, adică până când se obține o presiune cunoscută. Deși particulele B lovesc și lichidul, cantitatea de gaz A din lichid nu va depinde de aceasta. Deoarece presiunea este determinată de numărul de particule care se ciocnesc, raționamentul anterior servește ca o explicație a legii presiunii parțiale. După cum puteți vedea, aceasta este aceeași lege a lui Dalton, doar puțin modificată.

Multe alte fenomene sunt explicate cu ușurință prin raționament similar, de exemplu, evaporarea unui gaz în spațiu nemărginit, astfel încât să nu ne oprim asupra explicației lor și să trecem la soluții de corpuri solide și lichide.

Corpurile care dau combinații nedefinite sunt combinate fie în toate modurile posibile, fie numai în anumite limite. Soluțiile de solide în lichide dau compuși din ultima categorie: pentru ei există o limită de solubilitate, adică este imposibil să se dizolve mai mult de o anumită cantitate de sare într-un anumit volum de apă la o anumită temperatură. Studiul limitelor de solubilitate a diferitelor săruri în condiții date este unul dintre aspectele în studiul soluțiilor în general.

Determinarea solubilității unui solid într-un lichid constă în determinarea cantității de sare care poate fi dizolvată într-o cantitate cunoscută de apă la o anumită temperatură, sau, cu alte cuvinte, conținută într-o soluție saturată. Există două moduri de a obține cel din urmă. Una dintre ele, constând în simpla stropire a sării cu un lichid, este incomod deoarece pentru unele săruri dizolvarea are loc foarte lent; într-o altă metodă, un exces de sare cu apă se încălzește cu câteva grade peste temperatura pentru care se dorește să se facă o determinare și apoi se răcește la această temperatură. Când se obține o soluție saturată, se ia o cantitate cunoscută din aceasta și se determină cantitatea de sare din ea. Pentru această determinare, din nou, se pot folosi două metode: fie prin simpla evaporare a soluției și cântărire a reziduului rezultat (anumite condiții sunt necesare pentru această metodă, de exemplu, sarea în sine nu se modifică la încălzire), fie determinarea chimică și , în plus, fie cantitatea din întreaga soluție

sare renny sau oricare dintre constituenții săi (de exemplu, cu o soluție de NaCl, numai C1 poate fi determinat prin $AgNO_3$).

Solubilitatea este exprimată fie ca procent, fie ca raport de echivalenți, lichid și corp dizolvat la 100 de părți de lichid.

Gradul de solubilitate al unui solid depinde de natura acestuia și a lichidului, de temperatură și presiune.

Se pare că nu există nicio legitimitate pentru prima dependență; cel puțin până acum nu a fost descoperit, deși această parte a întrebării este bogată în observații.

Modificările de temperatură a sării, în raport cu solubilitatea lor, sunt tratate diferit. În general, se poate spune că solubilitatea lor crește odată cu creșterea temperaturii, deși există săruri care reprezintă fenomenul opus. Aceste săruri includ, de exemplu, săruri sulfat de lantan, didim şi ceriu, var, Na_2S0_4 (peste 33°); solubilitatea lor la temperaturi scăzute este mai mult sau mai puțin semnificativă decât la cele ridicate. Pentru acele săruri a căror solubilitate crește cu temperatura, această creștere este foarte diferită. Pentru sarea de masă, de exemplu, creșterea solubilității este atât de nesemnificativă (la temperatura obișnuită 36 de părți la 100 de părți de H_2O și aproximativ 100°-39 de părți de NaCl) încât a fost considerată anterior la fel de solubilă la toate temperaturile. Pentru alte săruri, solubilitatea variază semnificativ cu temperatura și, în plus, pentru unele (KS1) creșterea este proporțională cu creșterea temperaturii, pentru altele mai rapid.

Astfel de modificări ale solubilității încearcă acum să fie explicate prin prezența * în soluție a diverșilor compuși ai unei sări date. Unele fapte indică faptul că sărurile sunt în soluție sau în stare anhidră, sau sub formă de hidrați, în plus, aceeași sare își poate schimba starea. Astfel, sarea sulfurica (azota) la diferite temperaturi contine 1, 2, 3, 7, .8 cote de apa de cristalizare; Sarea lui Glauber la 33° își schimbă și starea. Aceste modificări sunt atribuite efectului temperaturii și sunt responsabile pentru diferența de solubilitate.

Raționament similar este folosit pentru a explica fenomenul soluțiilor saturate, la care ne întoarcem acum.

Să luăm o sare a cărei solubilitate crește cu temperatura și să o dizolvăm la o temperatură ușor ridicată până la saturare. Dacă apoi îl răcim și, în același timp, în orice fel (prin etanșarea balonului sau acoperirea soluției cu un strat de ulei etc.) distrugem comunicarea acestei soluții cu aerul atmosferic, atunci cristalizarea sării nu se va produce. urmează, în ciuda scăderii solubilității de la răcire; într-o astfel de soluție, înseamnă că conținutul de sare va fi mai mare decât cel corespunzător acestei temperaturi mai scăzute. Acest fenomen se numește suprasaturare a soluției.

Aproape toate sărurile dau soluții suprasaturate, dar este suficient să vă familiarizați cu fenomenele observate în soluțiile oricărei săruri pentru a forma un concept general de suprasaturație. Vom considera soluțiile de sare Glauber ca fiind cele mai bine studiate.

Dacă o soluție saturată fierbinte de sare Glauber este răcită într-un vas etanș, atunci cristalele de sare sunt eliberate numai la o temperatură mai scăzută (la 15 ° încă nu există separare); când sunt încălzite, cristalele precipitate se dizolvă din nou. Aceste cristale reprezintă compusul $Na_2SO_4 7H_2O$ (la răcire în aer se eliberează o sare cu 10 părți H_2O). Din atingerea unui corp solid, acestea devin opace și o cantitate mare de căldură este separată. Dacă deschideți un balon care conține o soluție suprasaturată, atunci cu un flux rapid de aer, întreaga masă se solidifică imediat; cu un curent de aer lent (când trece printr-un tub îngust), cristalizarea începe abia după ceva timp. Sarea cu 10 H_2O este eliberată dintr-o soluție suprasaturată atunci când este atinsă de un corp solid, cum ar fi o tijă de sticlă sau metal, cu excepția cazului în care a fost încălzită anterior. Apa turnată în soluție nu cristalizează; alcoolul rece eliberează sare cu $7H_2O$; un cristal dintr-o sare cu 10 părți produce o cristalizare a unei sări cu 10 părți apoase.

Unii oameni de știință au încercat să dea o explicație pentru această relație dintre diferitele corpuri și soluțiile suprasaturate. Tomlinson împarte toate corpurile în 2 clase: miez și non-nucleu, care diferă prin faptul că primii sunt capabili să excite cristalizarea prin prezența lor, pe care cei din urmă nu o produc. Un cristal de 10 părți de sare va aparține așadar corpurilor sonore, la fel ca praful care plutește în aer și produce cristalizare. Dar astfel de ipoteze și explicații (dacă doar o simplă afirmație de fapt poate fi numită o explicație) sunt foarte șocante și nu duc nicăieri. După cum am văzut, un cristal de sare Glauber separă cristalele dintr-o soluție

suprasaturată; acţiunea aerului poate fi explicată prin prezenţa sării în acesta. Prezența Na în aer este incontestabilă. Acest lucru este dovedit prin analiza spectrală, analiza soluției obținute în urma leșierii țesăturii prin care a trecut aerul și chiar și gustul aerului (mulți oameni observă că aerul, mai ales în zonele de coastă, are un gust sărat). Dacă, pe de altă parte, ne amintim că în aer există H_2SO_4, atunci prezența sării Glauber în el devine destul de clară și se explică influența acesteia asupra cristalizării. Când aerul trece printr-un tub îngust, cristalele de sare Glauber se pot lipi cu ușurință de pereții săi și, prin urmare, cristalizarea nu are loc la început, ceea ce se observă de fapt. Motivul acțiunii sării Glauber asupra unei soluții suprasaturate este pur mecanic.
O altă modalitate de a obține o soluție suprasaturată este topirea sării Glauber. În acest caz, se obțin cristale de sare anhidră și deasupra lor o soluție suprasaturată, care are o rezistență considerabilă. Nu se solidifică nici prin agitare, nici prin atingerea unui cristal de sare cu 10 părți, dar uneori cristalizarea are loc de la sine. Aici, deci, există o sare, parcă, cu o structură moleculară diferită de cea din soluția obținută prin prima metodă. Posibilitatea unei astfel de diferențe în structura moleculară a aceluiași corp este clar vizibilă pe $CaSO_4$: $CaSO_4$ anhidru natural (anhidrit) și

gipsul calcinat ($CaSO_4$ H_2O), care a pierdut apă, are aceeași compoziție, dar diferă în unele dintre proprietățile lor, de exemplu, în raport cu apa: gipsul calcinat se combină cu ea cu entuziasm, anhidrita nu se combină deloc. Recent, Marignac a obținut o soluție suprasaturată de gips; cantitatea din aceasta solutie poate fi de 5 ori mai mare decat cantitatea dintr-o solutie obisnuita.
Astfel, am luat în considerare două întrebări despre soluțiile suprasaturate, prepararea lor și metodele de trecere la cele obișnuite. Acum să trecem la cea mai interesantă întrebare, la care sare se află într-o soluție suprasaturată? Este la fel ca în cel obișnuit, sau este diferit? În ciuda numeroaselor studii privind soluțiile suprasaturate, această problemă nu poate fi considerată încă rezolvată cu suficientă claritate. Cele mai recente cercetări aparțin lui Lövel și Shcherbaciov. Level a acționat în acest fel: a luat o soluție suprasaturată și a turnat pe ea alcool încălzit. La început, cristalizarea nu a avut loc; a început după ceva timp și s-a datorat faptului că alcoolul a fost combinat cu apă, care a servit ca solvent. Analizând sarea eliberată, Level a constatat că acesta este un compus de Na_2SO_4 cu $7H_2O$ * Acesta este tocmai hidratul care, conform Level, se află într-o soluție suprasaturată. În general, Na_2SO_4 poate fi în soluție în trei modificări: fie ca anhidru, fie ca hidrat cu 10 părți de apă, fie ca hidrat cu 7 părți de apă, iar fiecare dintre acești compuși are propria sa temperatură de cea mai mare solubilitate: pt. anhidru la -18°C, pentru hidrat cu $7H_2O$ la 26-27°C și cu YuH20 la 34°C; ultimii doi hidrați peste aceste temperaturi se transformă într-o sare anhidră, care este mai greu de dizolvat.
Pentru a alcătui un concept mai precis al naturii soluțiilor, al formei în care o anumită sare este conținută în ele, se recurge de obicei la metode fizice. În același timp, ele se bazează pe considerația că, dacă soluția este un compus chimic, atunci, în consecință, trebuie să se schimbe și proprietățile fizice ale corpurilor din ea. Cea mai „simpla cercetare

de acest fel se referă la observații privind trecerea soluțiilor în stare solidă sau vaporoasă. Luați în considerare mai întâi tranziția soluțiilor la starea solidă.
Când o soluție este răcită, observăm 4 faze de trecere la starea solidă: 1) la începutul răcirii nu se eliberează nimic, doar temperatura soluției scade; 2) apoi are loc o eliberare de gheață pură; 3) separarea, cristalizarea sării și 4) solidificarea întregii mase a soluției, adică separarea simultană a cristalelor atât de gheață, cât și de sare. Cel mai mare număr de observații se referă la a doua fază de înghețare. Pentru toate soluțiile, fie că este vorba de o soluție a unui corp solid, lichid sau gazos, aceste observații conduc la o concluzie că temperatura eliberării gheții din soluții este întotdeauna mai mică decât temperatura eliberării acesteia din apa pură. , la rândul său, la următoarele două concluzii: fenomenul de modificare a punctului de îngheț indică o modificare a proprietăților fundamentale ale apei, a cărei cauză trebuie să stea în fenomenele chimice; prin urmare, dizolvarea este un fel de reacție chimică; în plus, faptul că punctul de îngheț este mereu în scădere indică faptul că modificările proprietăților fizice ale apei au loc întotdeauna în aceeași direcție și, prin urmare, reacțiile chimice care le produc trebuie să fie de același fel.
Să ne referim acum la acele date numerice care ne permit să tragem o astfel de concluzie despre soluții. Aceste date constau în studii foarte precise și extinse ale lui Rudorff (Pogg. Ann., 114, 116) și de Coppet (Ann. ch. phys., No. 4, 23) și studii mai vechi, deși nu mai puțin precise (în 1788 .) Blagden.
Pentru soluții, precum și pentru apă pură, se știe că acestea pot fi răcite sub punctul de îngheț fără a obține separarea gheții; o bucată de gheață aruncată într-o astfel de soluție produce o eliberare de gheață pură, iar temperatura crește într-un anumit grad și rămâne la ea constant, pe toată durata înghețului. Când soluția este agitată, o astfel de suprarăcire, desigur, nu este observată; Formarea gheții are loc și aici la o temperatură constantă. Acest tempo constant-16 D. I. Mendeleev

Ryudorf și îl consideră punctul de îngheț al soluțiilor sărate. Deoarece eliberarea unei cantități mari de gheață pură afectează conținutul relativ de sare din soluția lichidă rămasă, iar punctul de îngheț depinde de acesta din urmă, așa cum vom vedea mai jos, pentru o determinare mai precisă a acesteia, este necesar să se evite eliberarea unei mari cantitati de gheata . Rudorf a realizat acest lucru în felul următor. A răcit soluția la cea mai scăzută temperatură posibilă și a aruncat în ea o bucată de gheață; a existat o alocare de gheață și îngheț, iar temperatura a crescut până la punctul de îngheț și a rămas constantă o perioadă de timp; a fost observată această temperatură. Într-un experiment real, soluția s-a răcit cu 0,3-0,5° sub această temperatură observată; atunci când a fost agitată, s-a format doar o cantitate mică de gheață.
Pentru a determina concentrația, cantitatea de sare a fost de obicei calculată la 100 de părți de apă. Rudorff a făcut observații doar asupra câtorva săruri, și anume cele care se dizolvă la temperaturi

scăzute într-o cantitate destul de semnificativă și o mică modificare în cantitatea cărora produce modificări vizibile ale punctului de îngheț. Să aruncăm o privire la unele dintre datele lui. În aceste tabele, M înseamnă cantitatea în greutate de sare, anhidră, în 100 g apă; t este punctul de îngheț.

m	NaCIKS1NH4C1KNO3
1	[-0,6°C-0,45°C-0,65°C—0,25°C
2	-1,2-0,9-1,35-0,55
4	-2,4-1,8-2,6-1,1
6	i<-3,6—2,65-3,9—1,6
8	_4,8—3,55—5,2—2,15
10	-6,0-4,4-6,5-2,65

Din aceste date , vedem că scăderea este direct proporțională cu este proporțională cu conținutul de sare din soluție, cu alte cuvinte, scăderea punctului de îngheț corespunzătoare la 1 g de sare luată este întotdeauna aceeași (poate fi diferită pentru diferite săruri), sau t raportul pentru o sare dată este o valoare constantă;

pentru NaCl este = 0,600, pentru KC1 = 0,446, pentru NH4C1 = 0,653, pentru KNO3 ^- = 0,267 etc. În continuare vom vedea că acest lucru este valabil doar până la un anumit grad de concentrație (pentru NaCl, de exemplu). Pe baza acestor observații, Ruedorf oferă o formulă empirică pentru determinarea scăderii punctului de îngheț; dacă T este reducerea dorită, iar M este cantitatea de sare, atunci T = - p7Ur unde β înseamnă o constantă găsită din experimente, care variază pentru fiecare sare.

T' În timp ce investiga alte săruri, Rudorf a observat că raportul pentru ei nu este o valoare constantă; astfel de săruri includ, de exemplu, CaCI2, dacă a fost luat anhidru; deci, pentru ea la M=i - ^- = 0,400, la 71/= 8 J^ = 0,487, la M = 18 T
— = 0,555. Dar dacă presupunem că soluția nu conține CaCl2 anhidru, ci combinat cu 6Aq și calculăm cantitatea de T
corp dizolvat la acest compus apos, atunci raportul va deveni constant. La primire, în acest caz, constanta G
valorile pentru Rüdorf și își bazează concluzia că tocmai acest compus CaCl2-|-6H2O este prezent de fapt în soluție. Același lucru este valabil și pentru BaCl2: Rüdorf constată că soluția conține BaCl2-|-2Aq [13]. După cum am menționat deja, pentru NaCl, la o concentrație cunoscută, tocmai la 7R = 14R apare un caz similar: la concentrații mai mari, acesta încetează să mai fie o valoare constantă. Rudorf crede, de asemenea, că la o temperatură de -9 ° C (corespunzător cu M = 14), are loc o anumită modificare în NaCl dizolvat, și anume combinația sa cu 2Aq.

Din observațiile lui Lovitz, Mitscherlich și alții, este clar că NaCl, care cristalizează la temperaturi scăzute, este eliberat tocmai în combinație cu 2Aq. Luând acest lucru ca dovedit și calculând cantitatea de sare dizolvată în NaCl-|-2Aq, noi

T
raport constant al ceaiului, dar diferit, ca pentru sarea anhidră:
Cantitatea de NaCl anhidru t mM pentru NaCl + 2 Aqt m
12 0.600

14	0.600
15	0,61327,04 g0,340
16	0.61929.090.341
17	0.62331.070.341

Această observație l-a determinat pe Rudorff să efectueze studii similare asupra altor soluții, din care dizolvat se cristalizează la temperatură scăzută sub formă de hidrat, și anume, peste soluții de potasiu caustic și acid sulfuric. Însă numerele astfel obținute nu ne-au permis să obținem niciun raport simplu. Rudorff concluzionează de aici că hidratul format în aceste soluții, pe măsură ce temperatura scade, devine treptat din ce în ce mai apos, sau că pentru aceste săruri se repetă de mai multe ori o astfel de modificare a structurii ca cea pe care o avem pentru NaCl la -9,0 °C. Prima concluzie pare mai probabilă, mai ales că alte fenomene o confirmă. Astfel, trecerea sărurilor de crom de la modificarea verde la cea violetă, datorită modificării hidratării, are loc treptat. De Coppé dă acestui fenomen următoarea explicație. El spune că în soluție există amestecuri de compoziție variabilă. Se pot face două ipoteze cu privire la originea acestor amestecuri: fie că sarea însăși este parțial descompusă de apă, cum ar fi, de exemplu, sărurile de Bi, fie unul dintre hidrații acestei săruri este parțial descompus în soluție.
Descompunerea hidratului are loc din două cauze: de la temperatură și din cantitatea de apă și, în mod similar, la disociere. Pentru a-și confirma punctul de vedere, el face o paralelă între degradarea sării într-un spațiu închis și un spațiu care conține vapori de apă.
1 De Coppé acceptă a doua sugestie.

(disocierea) și descompunerea indicată a hidratului. Fie M greutatea unei sări anhidre, în formă solidă capabilă să se combine cu o cantitate cunoscută de apă de cristalizare și plasată într-un spațiu închis care conține o cantitate în greutate v de vapori de apă; s este intensitatea dorinței de a descompune un anumit hidrat (așa-numita elasticitate de disociere); 5 - presiunea vaporilor de apă; t este temperatura de la începutul experimentului. Valoarea lui S nu depinde de cantitatea de hidrat de sare. Dar 5 depinde de v și este direct proporțional cu acesta. Dacă $s < 5$ la temperatura Z, atunci sarea anhidră va absorbi toată cantitatea de apă caracteristică acesteia, dar dacă cantitatea de v nu este suficientă pentru aceasta, atunci sarea va absorbi apă până când s devine egal cu S \ lasă această cantitate de apă fie a.
s și 5 cresc cu temperatura și, conform studiului lui Debray, deci ce crește și cu temperatura? Dacă creștem temperatura în experimentul nostru, vom avea și, în consecință, sarea va renunța la o parte din apa absorbită de ea. Continuand cresterea temperaturii, vom ajunge la Z "(Z"> Z), la care sarea isi va elibera toata apa de hidratare. Dacă, dimpotrivă, coborâm temperatura, sarea se va hidrata din ce în ce mai mult, iar în final vom ajunge la temperatura Z’, la care și sub care sarea își reține toată apa de cristalizare. Aceasta ar trebui să fie mișcarea diso* s
dacă $ crește odată cu creșterea temperaturii; dar, lăsând deoparte această ipoteză, este ușor de observat că dacă, la orice temperatură, este posibilă descompunerea incompletă a cantității de M-\-a a unei săruri hidratate, în prezența unei cantități de v - a de vapori de apă. , atunci cu cât cantitatea de sare se va descompune mai mare, cu atât

este mai mare raportul dintre m, adică v. De Coppet aplică pe deplin acest raționament la disocierea hidratului de sare în soluție, echivalând doar acțiunea vaporilor de apă cu acțiunea apei în sine.

Astfel, conform acestui raționament, reiese că în soluțiile care sunt mai puțin concentrate va exista mai mult hidrat necompus decât în soluțiile concentrate din aceeași sare, desigur. Un exemplu în acest sens poate fi văzut într-o soluție concentrată de GuCl2 care conține compusul GuGl24H2O, care, cu o simplă adăugare de apă, își schimbă treptat culoarea verde în albastru, [transformându-se] într-o soluție care conține deja CuGl212H2O.
Din observațiile sale, Rudorf ajunge la concluzia că astfel de studii pot servi ca mijloc de determinare a stării oricărei săruri în soluție. De un interes deosebit este observarea lui asupra Na2SO4; el a descoperit că sarea lui Glauber există în soluție în stare anhidră, așa că această observație schimbă problema unei soluții suprasaturate a acestei săruri (hidratul de Na2SO4 cu 7 sau 10 greutate în soluție) la următoarea: este o sare apoasă sau anhidră în o soluție suprasaturată? Sau trebuie să presupunem, aproape imposibil, că toate observațiile lui Rudorff sunt greșite.
A făcut studii similare asupra altor soluții și a constatat că soluția conține: HCl-j-6H2O, HJ-j-4H2O, SO3 + 5H2O, sau de fapt H2SO4 + 4H2O, Na2O + 2H2O, NaJ¿-4-4H2O, NaBr + 4H2O , etc.
Astfel, vedem că astfel de investigații ne oferă mijloacele de a cunoaște mai îndeaproape starea sării în soluție. Observațiile asupra altor proprietăți fizice confirmă concluziile din experimentele anterioare. Dupre, observând o scădere (de la 4-4°) a temperaturii celei mai mari densități de soluții, a constatat că aceasta este proporțională cu cantitatea de sare dizolvată. Dar de Coppé deduce din datele lui Dupré că raportul (D este scăderea temperaturii densității maxime a) nu este întotdeauna o valoare constantă și concluzionează din aceasta că chiar și aceste observații pot oferi un mijloc de a judeca starea sare in solutie.
La începutul descrierii acestor studii, s-a menționat că faza de îngheț, când apa și sarea sunt eliberate în formă solidă cu scăderea temperaturii, acum să aruncăm o privire mai atentă.

acest caz. În acest sens, există studii ale lui Rudorf și Mendeleev. Se știe că la o anumită concentrație specifică, soluțiile se solidifică complet, reprezentând un corp omogen.Aici avem, parcă, un anumit compus chimic capabil să-și schimbe starea chimică, trecând de la lichid la solid fără a se schimba chimic. Acesta din urmă este dovedit de faptul că, dacă topim o parte dintr-o astfel de soluție solidificată, atunci compoziția acesteia se dovedește a fi identică cu compoziția părții solidificate și cu soluția luată pentru experiment [14].
Cercetările lui Mendeleev se referă la soluțiile de NaCl propriu-zise, în raport cu care a constatat că un anumit compus chimic se găsește în masa solidificată: NaCl YuH2O; de remarcat că această cantitate de apă de cristalizare este în general caracteristică sărurilor de sodiu.
Acest fenomen de solidificare completă a soluției este analog cu fenomenul de topire a sării, deși în unele cazuri există o diferență. Și anume, prin topirea sării Glauber, nu este niciodată posibil să o

treci în stare lichidă fără a-i schimba compoziția: se descompune într-o sare anhidră și un hidrat, care este capabil să producă soluții suprasaturate. Dar, pe de altă parte, Na_2CO_3 se topește fără a se descompune; deoarece această sare este un compus specific, atunci, prin analogie, aceasta servește ca dovadă a unei combinații chimice specifice de sare cu apă într-o soluție solidificată.
Există anumite motive de a crede că în timpul descompunerii sării Glauber, hidratul care formează o soluție suprasaturată conține mai mult de 10 unități de apă de cristalizare; niciun astfel de compus nu a fost obținut sub formă solidă. Din aceasta se poate deduce că formarea soluțiilor nu se bazează doar pe formarea acelor hidrați, care sunt cunoscuți sub formă solidă.
Aproape de experimentele privind înghețarea soluțiilor sunt observațiile lui Rüdorf asupra răcirii obținute prin amestecarea unui fel de sare cu zăpadă. Rüdorf atribuie această răcire modificărilor moleculare care însoțesc tranziția părților constitutive ale amestecului de la o stare solidă la una lichidă și se formează o soluție.

Prin urmare, Ruedorf a priori decide că amestecul cel mai avantajos de sare și zăpadă va fi atunci când acestea din urmă sunt luate într-o asemenea proporție în care să formeze o soluție saturată (deoarece scăderea temperaturii este proporțională cu cantitatea de sare dizolvată, iar cantitatea de sare dintr-o soluție saturată este cea mai mare în raport cu apa) la orice temperatură scăzută.
În aceste studii, Rudorf sfătuiește să se ia sare, eventual zdrobită fin, și să o amestece cât mai bine cu zăpadă uscată și fină, așa cum a făcut în experimentele sale. Sarea a fost luată la aproximativ aceeași temperatură ca zăpada. Amestecarea a fost efectuată într-o cană de porțelan, răcită în prealabil sub 0°. În aceste studii, Rudorf a obținut următoarele numere:

Numele sărurilor	Numărul lor în greutate la 100 de părți de zăpadă	Temperatura amestecului Celeius
K_2SO_4	10	- 1,9°
Na_2GO_3	20	– 2.0
KNO_3	13	– 2,85
KG1	30	–10.9
NH_4G1........................	25	–15.4
NH_4NO_3.......................	45	–16,75
$NaNO_3$........................	50	–17,75
NaGl................................	33	–21.3

Numerele ultimei coloane coincid doar cu punctul de îngheț al soluțiilor saturate ale sărurilor corespunzătoare, așa cum se arată în experimente speciale. Excesul de sare sau zăpadă ridică temperatura amestecului; zăpada în exces este mai dăunătoare, mai ales dacă a fost luată crudă, deoarece apa are o capacitate termică mare [i5] și, prin urmare, eliberează o cantitate mare de căldură atunci când îngheață.
Rüdorf oferă chiar o formulă, derivată din considerații teoretice, pentru determinarea punctului de îngheț al unei soluții saturate sau, ceea ce este același, a temperaturii obținute la

amestecare; această formulă este T - t - t' și f , unde P este cantitatea
sarea dizolvată în 100 g H_2O la /°; a este coeficientul de solubilitate; b este depresiunea punctului de îngheț corespunzătoare dizolvării a 1 g de sare; t' este numărul de grade dintre t° și T, iar T este punctul de îngheț. Numerele obținute prin această formulă sunt destul de apropiate de cele observate:
Pentru $NaNO_3$ Tobl> = -17,75°, Tcal. \u003d -17,6 ° C "NaCl" -21,3 ° "-21,6 ° C
Studiile asupra presiunii de vapori a solutiilor sarate sunt similare cu cele anterioare si pot servi la rezolvarea aceleiasi probleme. Chiar și Dalton a remarcat că prezența sării reduce elasticitatea vaporilor de apă, iar apoi toate studiile au fost direcționate către rezolvarea întrebării cum afectează cantitatea de sare din soluție această scădere a presiunii vaporilor. Presiunea vaporilor scade, ceea ce înseamnă că punctul de fierbere crește; dar dacă soluția fierbe peste 100°, atunci și vaporii trebuie să aibă aceeași temperatură, mai mare de 100°. Dar aici s-a observat un fenomen, a cărui soluție a pus în dificultate mulți anchetatori și anume: soluția, să zicem, fierbe la 120°, iar vaporii prezintă o temperatură de 100°. Dar adevărul este că un termometru introdus în vaporii unui lichid care fierbe peste 100° arată o temperatură de 100° doar în anumite condiții. Dacă aducem un termometru rece, atunci într-adevăr arată doar 100° în vapori; dar dacă este preîncălzit peste punctul de fierbere al unei soluții date, atunci în vaporii acesteia din urmă, termometrul, răcindu-se, se va opri la acest punct de fierbere și îl va arăta până când, oarecum întâmplător, se va răci sub această temperatură; în ultimul caz, scade la 100°. Aceasta înseamnă că acest abur este supraîncălzit; de fapt, temperatura sa este egală cu temperatura lichidului. Vaporii apei pure la temperaturi peste 100°, de exemplu la 120°, au o elasticitate egală cu mai multe atmosfere; vaporii unei soluţii saline la această temperatură arată

elasticitate egală cu o singură atmosferă (soluția fierbe), ergo presiunea de vapori a soluției este mai mică decât presiunea de vapori a apei pure.
Vulner s-a angajat în găsirea dependenței scăderii presiunii de vapori a unei soluții de conținutul de sare din aceasta; primele sale observații datează din 1858 și au fost făcute pe soluții de NaCl, Na_2SO_4, $NaNO_3$, KCl, KNO_3 și zahăr. Următorul tabel se referă la soluția de NaCl:
Temperatura Celsius Presiunea de vapori a H_2O pur Scăderea [în mm] a presiunii de vapori a soluțiilor NaCl care conțin la 100 de părți de apă

		51015202530 NaCl pur
19,9°	17	MM1.01.5———4,0
29.9	31	»1.12.03.4——6.4
30.8	33	"—' 2.84.25.36.9—
40,9	57	»———————
57,9	135	»———————
68,6	219	»—— ———
85,7	445	»———————
91,2	550	»———————
100,7	779	"—49,3—94,4——

Acest tabel arată scăderea elasticității, astfel încât, de exemplu, presiunea de vapori a unei soluții care conține 10 părți NaCl la 30,8° pentru 100 părți H_2O este de 33-2,8 mm = 30,2 mm.
Din cercetările sale, Wulner deduce că scăderea presiunii de vapori a unei soluții la aceeași temperatură este proporțională cu conținutul de sare. Pentru unele dintre sărurile pe care le-a studiat, el găsește această proporționalitate pentru o sare anhidră, deși unele dintre aceste săruri conțin apă de cristalizare în formă solidă; el ajunge la concluzia că iau apă chiar în momentul excreției. Acest lucru se aplică și sării lui Glauber; soluția conține Na_2SO_4 anhidru.
Pentru ultima sare, a mai constatat că în scăderea presiunii vaporilor la temperaturi apropiate de 33 °, nu

ce schimbare bruscă, așa cum ne-am aștepta dacă, puțin peste și sub această temperatură de cea mai mare solubilitate (33 °), ar exista vreo modificare în compoziția sării (fie că este apoasă sau anhidră), așa cum se presupune adesea.
La fel ca Rüdorf, Wüllner observă că scăderea presiunii vaporilor nu este întotdeauna proporțională cu conținutul de sare anhidră și presupune că soluția conține apoi un hidrat. Deci, pentru KNO, el găsește un compus cu $2H_2O$, deoarece scăderea presiunii de vapori este proporțională cu conținutul acestui compus particular, așa cum se poate vedea din tabel:

Vo KNO	Scăderea presiunii vaporilor	% KH0 + $2H_20$
10	12,1 mm	17
20	24.8 »	37.6
30	44,5 »	69,9
40	62,4 »	88,1

Experimentele au fost efectuate la 254,6 mm presiune și 72 ° C. Dacă scăderea a fost proporțională cu cantitatea de sare anhidră, atunci pentru 30 și 40 ° / o, ar fi trebuit să se obțină reduceri corespunzătoare de 36 și 48 mm, în realitate, Se obțin alte valori de reducere, proporționale în special cu hidratul KHO_2H_2O[16].
Analizând relația dintre scăderea presiunii vaporilor și temperaturi, Wulner nu găsește aici proporționalitatea simplă care există între cantitatea de sare și această scădere, dar în comparație cu presiunile de vapori corespunzătoare ale apei pure, această proporționalitate este din nou remarcabilă, deși în unele cazuri nu este atât de simplu...
Împărțind scăderea presiunii vaporilor produsă prin dizolvarea a 1 g de sare în 100 g de apă la diferite temperaturi la elasticitatea corespunzătoare a apei pure, obținem rapoarte constante pentru NaCl și Na_2SO_4 și anume 0,601 și 0,236. Pentru alte săruri, Wulner găsește acestea. rapoarte sau coeficienți prin metoda celor mai mici pătrate.Notând prin V scăderea elasticității vaporilor de apă produsă de

prin dizolvarea a 1 g de sare in 100 g de apa si corespunzator temperaturii T, se obtine urmatoarele expresii pentru diferite saruri:
NaCI $V = 0,00601\ G$;
Na* 2S04 $V = 0,00236\ G$;
$NaNO_3$ $V = 0,00315\ T + 0,000000907\ G^2$;
KC1 $V = 0,00390\ T + 0,000000538\ T^2$

și T.D.
Numerele derivate din această formulă sunt foarte apropiate de cele observate; le prezentăm pentru Na2SO4.

Tempera - Scăderea presiunii vaporilor produsă de 1 g de sare în 100 g de apă.
tura Celai observa calculat
26,2° 0,0800,060
27,9 0,0870,067
42,7 0,1650,150
67,3 0,5000,484
100,6 1,8331,839

Pe lângă aceste întrebări despre relația dintre scăderea presiunii de vapori a unei soluții și cantitatea de sare, pe de o parte, și presiunile de vapori a apei pure, pe de altă parte, Wulner a întrebat și despre relația dintre scăderea produs de sare și solubilitate, dar nu a observat nicio relație.
Guldberg a făcut generalizări foarte interesante din datele lui Wüllner și Rüdorf (despre înghețarea soluțiilor). Din experimentele lui Wulner, el derivă o formulă pentru relația dintre presiunile de vapori ale unei soluții și apa pură.
- \u003d 1 - a -
Po x
(eu)
unde p este presiunea de vapori a soluției, p0 este presiunea de vapori a soluției pure
H2O, a este o valoare constantă pentru o sare dată, y este cantitatea de sare din soluție, x este cantitatea de apă. Din aceeași formulă, pe baza teoriei mecanice a căldurii și în baza anumitor ipoteze, se derivă o formulă generală pentru modificarea temperaturii

cântând în funcție de cantitatea de sare dizolvată. Această formulă
t = -105α J. (II)
Guldberg observă în acest caz asemănarea strânsă dintre coeficientul a derivat de el și găsit de Rudorff direct din experimente - β.
Presupunând în formula (II) și în formula Rüdorff t = -x = 100, obținem că β = -1,05 a; calamus, prin urmare, sunt aproape egali [17].
Acest lucru este confirmat și de compararea datelor obținute direct din experimente:
a-β
NaCl 0,6010,600
KS1 0,3900,446
Na2SO4 0,2360,297
CaCI2 + 6H20. 0,2470,227
K2O+5H2O 0,3320,394

O astfel de egalitate a coeficienților indică faptul că efectul sării asupra apei în timpul dizolvării și la temperaturi ridicate și scăzute rămâne același, cu alte cuvinte, natura soluției nu se schimbă nici măcar în aceste limite largi.
Având posibilitatea, conform formulelor derivate de el din experimentele anterioare, de a determina scăderea presiunii de vapori pentru sărurile individuale la orice concentrație, Wulner și-a pus întrebarea de a determina modificarea presiunii de vapori într-o soluție dintr-un amestec de săruri. În timpul acestor studii, a ajuns la următorul rezultat. Pentru soluțiile de amestecuri, există aceeași

proporționalitate între scăderea presiunii vaporilor și cantitatea de amestec dizolvat, ca și pentru soluțiile simple.
De exemplu:
„ Reducerea elasticității produsă de o soluție în 100 părți apă
Ya' para ^ pure yu + 10h.20 + 20h.
17,4° 14,790 mm1,20 mm2,30 mm
23,0 20,888 » 1,99 » 4,08 »
26,7 26,045" 2,69" 5,07"
27,8 27,778" 2,68" 5,27"

Acest tabel se referă la un amestec de NaCI și Na_2SO_4; soluțiile luate au conținut diferite părți din ambele săruri (10 și 10, 20 și 20) la 100 de părți de apă. Comparând reducerile presiunii vaporilor constatate direct din experiență cu reducerile calculate în ipoteza că efectul unui amestec de săruri asupra presiunii vaporilor este egal cu suma efectelor sărurilor individuale, Wulner nu constată că aceste cantități sunt egale, diferența dintre ele depășește limitele erorilor de observație. Aceasta înseamnă că unele modificări apar cu sărurile dizolvate. Wulner a luat amestecuri de două feluri: amestecuri de săruri care acționează chimic unul asupra celuilalt și amestecuri de săruri care nu acționează astfel; la fel s-a observat pentru ambii. Pentru amestecurile de primul fel, explicația acestui fenomen constă în faptul că aici în soluție nu mai sunt două săruri luate, ci patru obținute ca urmare a dublei descompunere, iar presiunea vaporilor depinde deja de aceste patru săruri. Dacă această presupunere ar fi cumva justificată, atunci legea lui Bertholet ar fi confirmată prin aceasta. Gerland a fost cel care s-a angajat să rezolve această problemă. Pe baza ipotezei lui Wulner, el a raționat după cum urmează: dacă luăm un amestec de săruri capabil de dublă descompunere, Aa și Bb (B este un metal, b este un metaloid), atunci vom obține patru săruri în soluție: Aa, Ab, Ba și Bb, iar presiunea vaporilor va scădea cu o anumită cantitate; dacă acest lucru este adevărat, atunci luând sărurile Ab și Ba, ar trebui să obținem un amestec din aceleași patru săruri și, în consecință, aceeași scădere a presiunii vaporilor. Răspunsul s-a dovedit a fi afirmativ, confirmând astfel corectitudinea legii lui Bertola.
Gerland a luat combinații dintre următoarele săruri (la 100 g H_2O):
1) 5 g K_2SO_4
2) 4.175 » Na_2SO_4
3) 10"K_2SO_4
4) 8.351 » Na_2SO_4
Și
»
»
»
3,015 g NaCl,
3,84" Kgl,
6,031" NaCI
6.686 » KGl.
Deși pentru sărurile care nu sunt capabile de dublă descompunere, de exemplu, NaCl și Na_2SO_4, nu a fost găsită o astfel de explicație, totuși, este cert că acestea suferă și unele modificări în timpul dizolvării articulațiilor.

Vulner, la fel ca Plücker și Regnault, este de părere că reducerea presiunii vaporilor produsă de orice sare poate servi ca măsură a forțelor atractive care acționează între această sare și apă. Găsind, pe de altă parte, nicio relație între solubilitatea unei sări date și reducerea pe care aceasta o produce sau, ceea ce este același lucru, forța de atracție dintre aceasta și apă, el ajunge la concluzia că dizolvarea sării nu este singura acțiune a sării. această forță.

Proprietățile considerate ale soluțiilor de solide răspund doar la întrebarea ce schimbări suferă corpul în timpul dizolvării sale. Vedem din aceste investigații că sărurile pot fi în soluție sau în stare anhidră, sau sub formă de hidrați și, mai mult, în grade variate de hidratare; dar toate acestea trebuie considerate insuficiente pentru o rezolvare completă a problemei esenţei soluţiilor. Aici este încă necesar să se rezolve problema raportului dintre cantitățile de solvent și corp dizolvat. Studiile anterioare asupra soluțiilor de solide nu pot oferi un răspuns la aceasta; aceasta este împiedicată de o anumită solubilitate a sării, astfel încât să rămânem inconștienți de relațiile care ar putea exista în afara acestei solubilități. Pentru a rezolva această din urmă întrebare, poate fi util să studiem soluțiile acelor corpuri care se combină în toate proporțiile, iar majoritatea lichidelor sunt astfel. La fel ca soluțiile de solide, soluțiile de lichide în lichide prezintă în proprietățile lor fizice unele abateri de la ceea ce ne-am putea aștepta a priori (de exemplu, capacitatea termică a unui amestec nu este egală cu media capacităților termice ale părților constitutive) și unde sunt aceste abateri mai mari sau mai mici depind de compozitia amestecului. De aceea studiul acestor abateri si a acestei dependente capata mare interes. De obicei, relația dintre oricare două fenomene este reprezentată grafic. Dacă trasăm compoziția procentuală a amestecului pe axa absciselor, iar abaterile menționate corespunzătoare

compoziție, apoi conectând punctele definite de aceste coordonate, vom obține o linie care exprimă această dependență. Astfel de linii, ca exprimând legea naturii, sunt întotdeauna linii elastice (în general, de o formă ca, de exemplu, un arc de oțel îndoit în orice fel). Pe asta se bazează metodele de trasare a unor astfel de linii. Dacă avem mai multe puncte care exprimă un fel de dependență, atunci pentru a înțelege pe deplin aceasta din urmă, trebuie să stabilim poziția punctelor în intervalele dintre cele găsite și să realizăm acest lucru desenând fie direct cu mâna, fie cu ajutorul unui arc elastic o linie continuă prin punctele găsite, sau cât mai aproape posibil (o astfel de discrepanță între punctele obținute se explică prin erori de observație); punctele dorite vor fi situate pe această linie. Astfel acționează, de exemplu, Regnault, Dulong și Petit. O altă modalitate de a găsi puncte intermediare este de a calcula pozițiile acestora din datele primite. Revenind la soluții, observăm că pentru solide, din motivul menționat, se va obține doar o parte din această linie curbă, în timp ce pentru lichide - o linie completă.
Dacă dependența dintre oricare două fenomene este determinată de o singură lege, atunci ea este exprimată printr-o linie curbă regulată

(după cum urmează din multe studii), care poate fi exprimată printr-o ecuație; în cazul în care dependenţa este supusă multor influenţe se obţine o curbă foarte complexă, astfel încât pentru unii nu s-a găsit încă o expresie analitică. Astfel de linii reprezintă multe curbe și puncte proeminente. Acesta este ultim caz care apare în soluții de lichide. Deoarece în acest caz nu este posibilă cunoașterea dependenței în întregime, întreaga întrebare se reduce la studiul relației dintre compoziția și proprietățile amestecului corespunzătoare punctelor remarcabile ale curbei. Acest studiu a condus la concluzia foarte importantă că abaterea maximă a proprietăților (exprimată printr-un punct proeminent) corespunde raportului de îmbinare dintre părțile constitutive ale amestecului. Acum trecem la o trecere în revistă a studiilor din care rezultă această concluzie. Ultimul este important 17

care influențează acceptarea viziunii soluțiilor ca compuși, determinate de aceleași forțe ca și substanțele chimice
reactii.
Cercetările efectuate în această direcție se referă la multe proprietăți fizice ale soluțiilor: capacitatea termică, capilară polaritatea etc.
Primele în timp sunt studiile privind compresia la amestecarea a două lichide.
Acest fenomen constă în faptul că volumul amestecului este mai mic decât suma volumelor de lichide luate, iar definirea compresiei constă în determinarea acestei diferențe. Întrucât aici totul se reduce la determinarea volumelor, în astfel de studii sunt posibile două moduri: fie determinarea directă a volumelor, fie calcularea lor din greutățile și densitățile lichidelor.
Determinarea directă a volumelor se realizează în dispozitivul prezentat în figură. Mai întâi, se toarnă un lichid, să spunem, pe linie
a, apoi cu grijă pe celălalt pe linia b pentru ca lichidele să nu se amestece. Apoi se efectuează această amestecare, volumul ocupat de
O. spălate cu un amestec (până la linia c), și găsiți diferența între
du him si volum pana la b. Acesta este raportul diferenței fie la volumul amestecului, fie la suma volumelor luate (totul este la fel) și va exprima compresia. Deoarece volumele sunt în general foarte dificil de determinat exact și pentru că se modifică semnificativ cu temperatura, această metodă nu garantează corectitudinea numerelor obținute și, prin urmare, nu o vom folosi astăzi. Rezultate mult mai bune pot fi obținute prin determinarea bătăilor. greutățile lichidelor și amestecurile acestora și de acolo calcularea volumelor și compresiei. Cu această metodă, din cauza multor cântăriri, există și condiții pentru erori, dar aici mai departe
mai ușor de făcut ajustări. Să-l numim prin:
D - batai. greutatea unuia dintre lichide,

d - batai. greutatea altui lichid,

S - batai. greutatea unui amestec al acestora care conține P părți în greutate din primul lichid și p părți în greutate ale celui de-al doilea.
Din aceste date, compresia este determinată după cum urmează.
Volumul primului lichid ^-, al doilea - ^ , prin urmare, volumele înainte de amestecare greutatea amestecului rezultat - \u003d P-\gri volumul său
CU
(eu)
—, compresia este egală cu diferența dintre aceste mărimi, deci, ó
d-|-y—“4^·· Compresia ne vom referi la 100 de volume din amestecul care apare, adică dacă compresia este C, atunci
^+1-4-')=™^·
Deoarece compoziția amestecului este de obicei exprimată ca procent (P -1 - p \u003d 100), atunci P \u003d 100 - p \ înlocuind, obținem:
100 -r. R 100\S
. D'd   S)100'
c \u003d ^ (4 - +
Această formulă poate fi utilizată pentru a calcula compresia. Dar pentru a obține o concluzie corectă despre relația dintre compoziția amestecului și compresie, este necesar să se determine eroarea maximă a diferitelor definiții din care este compusă valoarea compresiei.
Să numim q(C),. d(D), d(d), d(p) și d(5) sunt cele mai mari erori din definițiile respective, deci d(C) trebuie exprimat în termeni de restul.
Din ecuația (I) avem:
C + 8 ("") = (P + 9 (p)) (S + 9 (5))
F^-IOO.
(II).

Expresie
, 1 =_d__—LL1L(\ i 1 i ¿W
d — d (d) d(d) dd(d) I d \ d)~d' d* * d V“”d/
Această expresie a fost obținută prin împărțirea la d - , iar toți termenii sunt eliminați din coeficient, începând cu -   > n0 "
pentru că toate, ca puteri ale unei fracții extrem de mici, sunt foarte mici. De fapt, acest coeficient reprezintă un șir infinit (sumă) de termeni infinit descrescători, similar unei fracțiuni zecimale infinite. Similar
1   1 d(D)100100100â(D)
D-\-d(D) DD* ȘI D + d(D)   „ DD2 *
Înlocuind aceste mărimi în ecuația (P)   și făcând o indicație acțiuni întreprinse, obținem:
C + d(C) = (pS + d(P)S + d(S)p)[±-   1 d(d) t ¿21 1 a(D)\ 1 D 1Z)2
+ (5 + q (5)) (íg -   -100.
Deschizând parantezele, neglijând termenii care conțin q( ) la a doua putere (după micimea lor) și scăzând din prima parte a ecuației C, iar din a doua expresia acesteia (ecuația I), obținem:
S(S) = q(S) [p(1-1) + Zp +
+ 2n^(P-"Yu) + a<7>)'5(1-1),   (W)
adică mărimea erorii în determinarea compresiilor, exprimată în erorile definițiilor individuale; cunoscându-l pe cel din urmă, îl găsim pe primul.

• Eroarea în determinarea compoziției procentuale d(p) este formată din erorile mai multor cântăriri, cel puțin trei,

adică: 1) cântărirea unui vas gol, 2) cântărirea cu un lichid și 3) cu ambele. Principalul motiv pentru aceste erori este ponderile incorecte. În studiile precise, greutățile trebuie verificate mai întâi de către observatorul însuși, deoarece fără aceasta este imposibil să ne bazăm pe fidelitatea lor: chiar și în greutăți foarte scumpe și bune, pot apărea inexactități semnificative (datorită faptului că mecanica de obicei nu ia în considerare ține cont de anumite condiții afectând fidelitatea greutăților și care apar în timpul pregătirii lor).
Pentru a determina eroarea procentuală, avem 200
formula d(p) = d(P) ----- , unde* d(p) este eroarea dorită,
■*2 **
g(P) este eroarea de cântărire, P2 și P sunt greutățile vasului cu ambele lichide și gol. Deoarece g(P) depinde de inexactitatea greutăților și de sensibilitatea mai mare sau mai mică a balanței, putem 200
schimbați formula anterioară în q(p) = (A - - , unde A - sensibilitatea cântarelor, B este eroarea greutăților.
Mult mai mult decât eroarea în cântărire, afectează valoarea erorilor q (C) în determinarea bătăilor. cântare, deoarece acestea includ erori atât la cântărire, cât și la determinarea volumelor.
Hai sa sunăm:
d (P) - eroare de cântărire,
9(7) - eroare în volume,
d(t) este eroarea temperaturii,
K - schimbă bătăile. greutate pe Io C (pentru alcool K = 0,00084), S — sp. greutate, atunci
e (5) = |[5d(r) + ô(P)] + Æ3(Z).
Eroarea posibilă aici este 0,0003.
Dacă unul dintre componentele amestecului este apa și p este procentul altui lichid, atunci, luând D = i și 9(Z)) = 0, obținem din ecuația (III)
d(c) = d(5) [p(4 - 1) + io] + d(d) § + d(p) s(1 - 1) .

Înlocuind aici expresiile pentru q(p) și s(s), găsim [18]:
q {C) \u003d 200 +,2p [59 (F) + q (p)] + (100 + p} Kd (<)
Toate formulele pentru g(C), atunci când se iau în considerare studii care nu sunt pe deplin descrise, nu oferă definiția sa exactă și, deoarece aproape toate studiile anterioare suferă de acest neajuns, este, prin urmare, imposibil să aflăm din ele dacă compresia maximă coincide cu raportul de îmbinare între părțile componente.
Să trecem în revistă pe scurt cercetările disponibile pe această problemă. Ele datează din anii 1920, când Yur observa comprimarea unui amestec de apă și acid sulfuric. El a concluzionat din studiile sale că compresia maximă corespunde raportului $H_2SO_4$4 „$2H_2O$ (sau, prin definiția lui Yura însuși, când numărul de unități de oxigen din apă și acid sulfuric anhidru sunt egale, adică la SO_3 -] -$3H_2O$) . Conform acestei formule reprezintă 100 de părți dintr-un amestec de 73.136 părți de H_2SO_4. Cercetările lui Yura nu sunt foarte precise, la fel ca

și cercetările ulterioare ale lui Wine, care a ajuns la concluzia opusă. Dar, luând în considerare datele lui Beano mai detaliat, este clar că din ele nu se poate trage o astfel de concluzie.Bino dă ponderi cu trei zecimale, prin urmare, cea mai mare eroare posibilă este 0,0009, procentele sale sunt date cu o zecimală (71,3—71,7), din care putem concluziona că eroarea s(p) = 0,09.(C) din formula derivată, constatăm că ea = 0,22.Conform observațiilor lui Beano, compresia pentru intervalul de la 70 la 80°/o variază de la 10,20 la 10,38; prin urmare, diferență = 0, 18. Se încadrează în limitele erorilor de observare și, prin urmare, conform acestuia din urmă nu poate rezolva exact întrebarea căreia compoziție corespunde compresiei maxime. Este clar doar că acest maxim se situează între 70 și 80°/o și, în consecință, experimentele lui Bino nu contrazic coincidența celei mai mari compresiuni cu raportul de îmbinare a pieselor, deoarece acesta din urmă este tot între 70 și 80°/. o.

În cele din urmă, toate observațiile asupra unui amestec de acid sulfuric au fost făcute pentru una, mai multe sau două temperaturi, în timp ce pentru a demonstra pe deplin chimia soluțiilor, trebuie arătat că compresia maximă nu se modifică cu temperatura și, prin urmare, depinde doar de compoziția procentuală a soluției. Din ultimele observații ale lui Kremers, este posibil, poate, să se rezolve această întrebare, dar aceasta necesită numeroase calcule. Pe scurt, chestiunea compresiei maxime pentru un amestec de acid sulfuric și apă rămâne deschisă.
Această întrebare este mai bine rezolvată pentru un amestec de alcool și apă, în ciuda greutății mari a acestor experimente. Definiții foarte complete ale bătăilor. greutăți de amestecuri găsim la Gilpin (produs în 1792-1794), dar nu se referă la anhidru, care atunci era necunoscut, ci la alcool, care are la F sp. greutate 0,82514. Gilpin a amestecat 100 de părţi din acest alcool cu 5, 10, 20. . . părţi de apă şi, invers, 100 de părţi de apă cu 5,10,20, . . . părți de alcool și pentru fiecare amestec bătăi determinate. greutate, deci are 40 de definiții. Oud. greutățile au fost determinate pentru un interval de 30-100°F. Gilpin a lăsat o descriere atât de detaliată a experimentelor sale, încât este ușor de dedus toate erorile observațiilor. Pentru ud. ponderi 0,83, 0,9 și 0,95, eroarea medie este 0,0003. Pe lângă erorile de observare, a fost necesară și corectarea greutăților pentru cântărire în aer. Transformând alcoolul lui Gilpin în anhidru, aflăm că acesta conținea 88,55°/0 alcool anhidru. Se poate presupune că eroarea în determinarea procentului de alcool anhidru în experimentele lui Gilpin ajunge la 0,5°/o; eroarea este atât de mare încât este imposibil să se facă judecăți exacte cu privire la compresie.
După Gilpin, s-au angajat în determinarea ritmului. greutăți de amestecuri de alcool cu apă Gay-Lussac și Tralles. Ambele serii de studii au fost realizate cu un scop pur practic. Studiile lui Gay-Lussac nu permit să se tragă nicio concluzie corectă, mai ales că descrierea experimentelor sale este atât de incompletă încât este imposibil să se determine amploarea erorilor. Rezultatele sale sunt similare

cu rezultatele lui Gilpin. O altă lucrare, a lui Tralles, este cunoscută doar dintr-un extras realizat de Hilbert. Potrivit acestui raport, este clar că Tralles nu a consumat alcool anhidru, ci unul care avea oud. greutate 0,79876 F^ preparat de Rose. Tralles desemnat bate schimbare greutate diluând-o cu apă. Pe baza acestor experimente, el a stabilit că alcoolul lui Gilpin conținea 89,20% în greutate alcool anhidru.
După ce a găsit această compoziție, Tralles a luat restul numerelor de pe tabelele lui Gilpin și a determinat ritmul. greutatea amestecurilor de alcool anhidru cu apa. Lucrarea sa principală a fost să transforme rapoartele de greutate dintre alcool și apă în unele volumetrice, iar toate tabelele lui sunt calculate în acest fel; dar de aici e ușor să treci din nou la greutăți.
Vedem că doar investigațiile lui Gilpin sunt studii independente, în timp ce alți observatori au folosit datele acestuia din urmă. Întrucât, după cum am văzut, nu se poate trage o concluzie exactă din numerele Gilpin, este cu atât mai imposibil să se tragă acest lucru din numerele date de alți investigatori; aici erorile lui Tralles s-au amestecat cu ale lor, erorile s-au amestecat și a devenit imposibil să le determine.
Prin urmare, pentru a rezolva problema coincidenței compresiei maxime cu raportul articulației, au fost necesare noi studii, care au fost întreprinse de Mendeleev.
Găsind mărturii foarte contradictorii ale diferiților cercetători despre oud. greutatea alcoolului anhidru, Mendeleev a decis să o determine el însuși. ·
* Îndepărtarea apei din alcool s-a realizat prin distilare peste diverși agenți de uscare; după definiția lui Mendeleev, ud. greutatea alcoolului anhidru este de 0,78945. Apa a fost luată distilată, iar oudul ei. greutatea a fost luată ca unitate. Pentru a determina compresia au fost determinate bătăi. greutatea amestecurilor de diferite procente de alcool anhidru și apă. Mai întâi s-a turnat apă în vas și s-a determinat greutatea acestuia; apoi, cu grijă, pentru a nu se produce deplasare, s-a turnat alcool în același loc și, de asemenea, s-a determinat *

împărtășește-i greutatea. Din moment ce ud. Deoarece se cunosc greutățile alcoolului și apei, de aici au fost determinate volumele de lichide luate. Apoi a fost efectuată amestecarea și a fost determinată bataia. greutate^ amestec. Greutatea ei era cunoscută; deci se cunoaste si volumul. Oud. s-au determinat greutățile aceleiași compoziții procentuale pentru mai multe temperaturi și anume pentru 0, 10, 15, 20 și 30°C. greutățile au fost aduse la temperaturile indicate (pentru compararea greutăților specifice între ele). Scopul acestor calcule a fost, așadar, ca în funcție de această dependență (descoperită din experiență) sp. greutate de la temperatură pentru a găsi bătăi. greutăți pentru temperaturi care nu sunt disponibile în timpul experimentelor. Acest tip de calcul se numește interpolare. Din bataile astfel obtinute. greutăți, compresia a fost calculată după o formulă cunoscută, corespunzătoare fiecărei temperaturi a unui amestec cu o compoziție procentuală cunoscută (au fost 12 amestecuri diferite).
Prin calcule din aceste date s-a constatat că compresia maximă corespunde conținutului din amestecul de alcool anhidru 45,88%. Acest conținut de 45,88% corespunde compresiei 4,14733; iar conținutul de 46,60% corespunde compresiei 4,14730; diferența de 0,00003 este în

limitele erorilor de observație, astfel încât se poate presupune că compresia maximă corespunde cu 46% alcool. Un amestec din această compoziție este exprimat prin formula C2H6OZH2O, prin urmare, maximul corespunde raportului dintre apă și alcool pentru toate temperaturile indicate.

Să ne întoarcem acum la cercetările asupra modificărilor altor proprietăți fizice ale diferitelor amestecuri. Pe primul loc aici îl ocupă studiile asupra capacității termice, realizate în 1871 de Schüller în laboratorul lui Wulner, și de Dupre și Pejm; toate studiile lor se referă la un amestec de alcool și apă.

Dacă capacitatea termică reală a amestecului diferă de capacitatea termică medie a părților constitutive, atunci există trei cazuri: capacitatea termică reală a capacității termice medii; Studiile lui Schüller arată că capacitatea reală de căldură este întotdeauna mai mare decât media. Acesta din urmă se calculează prin formula

100 + R. 0,6134 100 + p   unde p este cantitatea de alcool amestecată cu 100 cha-
cu H_2O, luând capacitatea termică a acestuia din urmă ca unitate, iar capacitatea termică a alcoolului = 0,6134. Din studiul lui Schüller, noi avem urmatoarele date:

Conținut de alcool	în 100 de părți din amestec observat, calculat, e
14.90	1.03910.94241.1026
20.00	1.04560.92271.1331
22.56	1.04360.91281.1433
28.56	1.03540.88961.1639
35.22	1.00760.86381.1665
44,35	0,96100,82851,1599
49,46	0,91620,81031,1307

Din acest tabel se poate observa că c>c', raportul se modifică odată cu compoziţia amestecului şi atinge maximul la 64,78 părţi apă şi 35,22 părţi alcool.

Mai mult, Schüller a investigat în acest sens amestecuri de alcool și disulfură de carbon, alcool și cloroform, alcool și benzină; Datele sale sunt plasate în următoarele tabele:

GS2 și C2H"O

Capacitate termică »CS2 = 0,2442 C2H«O = 0,6134

, cx	Capacitatea termica a amestecului observat, calculat, s' cu ss'
16.04	0.33710.30161.1177
20.06	0.35600.31601.1266
30.06	0.39890.35171.1342
35,00	0,41330,36931,1164
40,53	0,42370,38811,0917

C2H6O și GHG13

Capacitate termica. GHG13 = 0,2337

% C2H«O   Capacitatea termică a amestecului   cu
observat, calculat, s'

ss'
16,75 0,33480,29621,1303
28,77 0,39190,34101,1495
33,92 0,41300,46021,1466
În consecință, aici raportul maxim este ^-la 28,77% C2HЧ).
C2H"O şi C"H6
Capacitatea termică SnH6 = 0,4184
% C'H'O Capacitate termică s
c' c e
20,43 0,50220,45741,0979
24.45 0.51120.46461.1003
32,54 0,52680,48161,0939
Din aceste date se poate observa că pentru toate amestecurile de alcool există același raport între capacitatea termică reală a amestecului și media, calculată: primul este întotdeauna mai mare decât al doilea. Observând capacitățile termice ale altor amestecuri, CHC13 și CS2, CS2 și CHB, Schüller a obținut diferențe atât de nesemnificative între c și c' încât le-a pus pe seama erorilor de observație. Pentru CHC13 și CS2 diferențele au fost: 0,0004, 0,0008, 0,0006 etc., deci Schüller presupune că c = c'.
Toate acestea fac necesară atribuirea modificărilor capacității termice a amestecurilor de alcool numai influenței acestuia din urmă. Ether, conform lui Busse și Bigne, are aceeași proprietate.
Pe baza acestor studii, Schüller concluzionează că în timpul amestecării pot apărea două cazuri: fie capacitatea termică reală este mai mare decât media, fie egală cu aceasta; al treilea caz si anume cu mai putin c', in studiile anterioare, cel putin

Cel putin nu are loc. Prin urmare, lichidele pot fi împărțite și în două clase, în funcție de efectul lor asupra capacității termice.
Revenind la observațiile lui Dupre și Page, găsim aici date pentru o serie întreagă de proprietăți fizice ale amestecurilor de alcool cu apă.
În ceea ce privește capacitatea termică, concluzia lor este similară cu cea a lui Schüller: pentru C2H6O și H2O, c este întotdeauna mai mare decât c'. Ei au făcut determinări ale capacității termice în două moduri: printr-o singură metodă, un corp metalic încălzit la o anumită temperatură a fost coborât în amestecul studiat; cresterile de temperatura ale amestecului rezultate din aceasta sunt invers proportionale cu capacitatile termice. O altă metodă, cea mai des folosită, a constat în faptul că o anumită cantitate din lichidul investigat, încălzit la o anumită temperatură, a fost introdusă într-o anumită cantitate de apă; cresterile de temperatura ale calorimetrului astfel obtinute sunt direct proportionale cu capacitatea termica a lichidului incalzit.
Se poate spune deja a priori că modificările observate în capacitatea de căldură depind de cantitatea de căldură care este eliberată sau absorbită în timpul amestecării. Definițiile speciale confirmă această dependență și clarifică, de asemenea, relația dintre aceste două fenomene, arătând că cu cât este mai multă căldură eliberată în timpul amestecării, cu atât este mai mare capacitatea de căldură a amestecului. Dupre și Page, și mai devreme Favre și Silberman, au făcut o determinare a căldurii degajate pentru fiecare 5 g din amestecul rezultat de alcool cu apă. Unul dintre lichidele amestecate a fost

introdus în calorimetru într-o bilă sigilată, care s-a spart acolo. Au primit următoarele numere:

Procent de C2H"O	Numărul de unități de căldură eliberate la 5 g de amestec rezultat
90	7.70254538.80
80	12.47754044.86
70	18.823047.98
60	27.262043.95
50	35.581026.68

Cea mai mare cantitate de calorii este eliberată la 30% alcool; cea mai mare modificare a capacității termice conform Dupre și Page are loc și la acest conținut:

% C2HvO	s — s'
20	12.276
30	14.473
40	12.633

Din tableta anterioară este clar că toate modificările trebuie puse pe seama influenței alcoolului; când se adaugă 10 părți apă la 90 părți C_2H_6O, se eliberează doar 7,7 unități de căldură; efectul este mic, dar atunci când 10 părți de alcool sunt amestecate cu 90 de părți de apă, se eliberează 26,6 unități de căldură.

În plus, Dupre și Page au determinat punctele de fierbere ale amestecurilor de C_2H_6O și H_2O în diferite procente. Observațiile •au fost făcute la 744,4 mm de presiune; au comparat temperaturile observate cu cele calculate în ipoteza că punctul de fierbere al amestecului ar fi media dintre punctele de fierbere ale constituenților:

% s»n°o	Puncte de fierbere observate Egalităţi
0	99.46.27
10	90.988.60
20	86.508.94
30	84.018.38
40	82.527.73

Diferența maximă la 30% [20%?] alcool.

Când lichidul se ridică în tuburile de păr, numai, așa cum a fost dovedit de multe experimente, este implicată forța de aderență între particulele de lichid, iar înălțimea creșterii poate servi ca măsură a acestei aderențe. De aceea este interesant de știut dependența modificării înălțimii creșterii de compoziția lichidului. Acest lucru a fost investigat și de Dupre și Page pentru amestecuri de alcool cu apă. Și-au calculat datele după cum urmează. Ei au atribuit toate înălțimile înălțimii creșterii apei pure, luând-o pe aceasta din urmă ca 100; înălțimea creșterii alcoolului anhidru este egală cu

39,21% (de fapt este de 19,40 mm); au determinat greutatea coloanelor de amestecuri ridicate la diferite procente (înălțimile au fost luate ca raportate la 100) și au calculat înălțimea coloanelor de apă de greutăți egale cu cele precedente; în plus, înălțimile creșterii amestecurilor au fost calculate în ipoteza că sunt egale cu media înălțimilor părților constitutive și au fost comparate ultimele două rânduri de numere, determinând diferențele:

% C2H»O   Înălțimi de apă de greutate egală cu o coloană ridicată de amestec Calculat
0   100100
10   68.0793.11-25.04
20   54.8386.2231.39
30   46.1579.3433.19
40   42.5672.4529.89
45   40.6469.0028.36
Diferența maximă este din nou la 30% C2H2O.
Din investigațiile privind ridicările de lichide în tuburile de păr, se va observa că înălțimea ridicării depinde de convexitatea mai mare sau mai mică a meniscului, iar aceasta din urmă depinde de diametrul tubului în locul în care se află meniscul. situat. Deoarece în practică este aproape imposibil să existe un tub de păr cu același diametru pe toată lungimea sa și, din cauza aceasta, o eroare în definiție devine mai mult decât probabilă, pentru a o evita pe cea din urmă, ei încearcă să se asigure că meniscul este întotdeauna în același loc al tubului, ceea ce se realizează prin ridicare sau coborâre. Diferențele de înălțime vor fi apoi independente de diferențele de diametre ale tubului.
Aici, apropo, menționează dependența care există între dimensiunea picăturii și compoziția (lichidul) amestecului. Dispozitivul pentru aceasta constă dintr-un con cu un tub capilar lipit în perete, din care cad picături; se adună pe un pahar de ceas și se cântăresc. De obicei , se cântăresc 10 picături deodată și se ia valoarea medie în calcule. Dependența aici este aceeași ca în cazurile precedente.!19].

Coeficientul de expansiune al amestecurilor Dupre și Page a fost determinat din densitățile lor găsite pentru diferite temperaturi. Ei au comparat expansiunile găsite din experiență cu cele calculate (cu o expansiune medie) și au găsit diferențele dintre aceste valori:
% alcool   Volume la 20° II   Egalităţi
găsit calculat
0   100.154100.1540.0
10   100.212100.272—0.060
20   100.405100.386+0.019
30   100.632100.489+0.143
40   100.783100.601+0.182
45   100.827100.652+0.175
Luând volume la 10°C pentru toate amestecurile ca 100, maxim la 40% alcool.
Dupre și Page au determinat și compresibilitatea amestecurilor de alcool
cu apa sub diferite   presiuni si a primit urmatoarele rezultate: compresibilitate relativ la 1.000.000 de volume lichide:
Compresibilitatea
°/o   observatComputedEquality
10   44 volume54 volume10
40   43 „71” 20.8
90   79 „91” 12
Maxim - la 40% alcool.
Există o anumită relație între compresibilitatea unui lichid la presiune și comprimarea la amestecare: aceste cantități sunt invers

proporționale. Acest lucru devine destul de clar dacă se consideră ca cauză a compresibilității distanța mai mare sau mai mică a particulelor corpului între ele, presupunând între ele, parcă, goluri care sunt umplute cu particule ale corpului sub presiune. Prin urmare, rezultă că, cu cât corpul este mai liber, ca să spunem așa, cu atât va avea mai multă compresibilitate. Dacă apare compresia în timpul amestecării, atunci particulele devin mai aproape unele de altele.

unul față de celălalt, nu formează goluri între ele și, prin urmare, amestecurile devin mai puțin compresibile.
Un fenomen interesant de lipsă de compresie se observă atunci când glicerolul este amestecat cu apă. Luând un astfel de caz excepțional ca regulă generală, Grosgans a derivat o formulă incorectă pentru determinarea densităților amestecurilor.
Din toate cercetările lor, Dupree și Page trag următoarele concluzii. Ei observă că valorile observate nu sunt niciodată egale cu cele calculate (cu o singură excepție a expansiunii la 17% alcool). În plus, proprietățile investigate pot fi împărțite în două clase: 1) cele pentru care cea mai mare diferență față de cele calculate corespunde la 30% C_2H_6O și 2) cele pentru care această diferență corespunde cu 40%.
În ceea ce privește capacitatea termică și cantitatea de căldură, ei observă, comparând curbele de modificare a acestor proprietăți, că amestecurile reprezentând aceleași abateri ale capacității termice observate față de cea calculată, eliberează cantități egale de calorii la amestecare. În plus, dacă numărul de calorii primite la 5 g de amestec este împărțit la 3,411, atunci găsim diferența dintre capacitățile termice observate și calculate corespunzătoare acestui amestec:

% C_2H_0O	Capacitate termică calculată	Numărul de calorii împărțit la 3,411	Suma capacităților termice parțiale și calculate obținute	Capacitate termică observată
10	96.0	7.8	103.8	103.6
20	92.1	12.9	105.0	104.4
30	88.1	14.0	102.2	102.6
40	84.2	13.1	97.3	96.8

Diferențele dintre ultimele două coloane nu depășesc limitele erorilor de observație.
O dependență similară se observă și între punctele de fierbere și înălțimile de înălțime în tuburile de păr. Dacă împărțim diferențele obținute între ridicările găsite și cele calculate la 3,41, atunci cele private vor fi egale cu abaterile la puncte.

fierbere. Deși acest raport nu este la fel de strict aici ca în cazul precedent, Dupre și Page atribuie acest lucru modificărilor punctelor de fierbere cu presiunea și ale capilarității cu temperatura. Ei consideră că este posibil să se aleagă o astfel de presiune și o astfel de temperatură la care această dependență ar fi constantă pentru toate amestecurile.
Această dependență este foarte clară din faptul că în ambele fenomene rolul principal este jucat de aceeași forță de coeziune parțială.
Extensiile reprezintă că valorile găsite la început, la un conținut scăzut de alcool, sunt mai mici decât cele calculate, aproximativ 17°/0

aceste valori sunt egale, iar apoi valorile găsite sunt mai mari decât cele calculate.
Studiile lor anterioare asupra densităților conduc la faptul că diferența maximă dintre valorile calculate și cele observate corespunde cu 45°/0 din conținutul de alcool.
În consecință, toate tachipsht'y sunt în limitele de 30 și 45°/0 alcool.
Primul conținut corespunde aproximativ raportului $C_2H_6O + 6H_2O$ și celui de-al doilea $C_2H_6O + 3H_2O$.
Faptul că tachititele se află mai aproape de 0% alcool poate fi explicat prin faptul că la început efectul alcoolului asupra proprietăților fizice este mai puternic decât cu un conținut de alcool mai mare, când acesta slăbește treptat.
Investigațiile ulterioare asupra amestecurilor de alcool metilic cu apă au condus Dupré și Page la relații similare între diferitele proprietăți fizice ale amestecurilor, așa cum există pentru amestecurile de C_2H_6O și H_2O; doar unele numere sunt diferite aici. Deci, pentru a determina diferențele de capacități termice, este necesar să împărțiți numărul de calorii primite la 5 g de amestec la 7,9; pentru abaterile la punctele de fierbere, trebuie împărțite înălțimile de cotă la 1,9. În general, rezultatele sunt aceleași.

Multă vreme, în explicarea fenomenului soluțiilor pot fi observate două direcții: unii oameni de știință consideră soluțiile ca fiind simple amestecuri mecanice a două sau mai multe corpuri, în timp ce alții spun că dizolvarea se datorează interacțiunii chimice dintre aceste corpuri. Să luăm în considerare ambele puncte de vedere.
Reprezentantul contemporan al primului este profesorul atenian Dossios; un articol în care a dezvoltat această teorie este plasat în Rapoartele Societăţii Naturaliştilor din Zurich. Vom încerca să o transmitem pe scurt.
Dossios acceptă pe deplin punctul de vedere asupra cauzei diferenței dintre stările corpurilor (solide, lichide și gazoase) pe care o deține Clausius. Acesta din urmă pune această cauză în mărimile relative ale forței vii a moleculelor (mișcarea lor) și atracția lor reciprocă. La solide atracția este mai mare decât forța vie, astfel încât moleculele nu își schimbă locurile relative; în corpurile lichide, forța vie este atât de mare încât poate depăși doar atracția dintre orice particulă și toate celelalte care se află în apropiere; în corpurile gazoase forţa vie este în general mai mare decât atracţia.
Pe baza acestui fapt, Dossios încearcă să explice toate fenomenele de dizolvare.
Explicația lui pentru dizolvarea gazelor în lichide a fost deja dată de noi; aici menționăm doar că Dossios diferența de solubilitate a gazelor cu și fără substanță chimică

afinitate mare pentru lichid, explică atracția mai mare sau mai mică dintre particulele de gaz și lichid, în comparație cu forța lor vie.
Luați în considerare soluțiile de lichide în lichide.
Imaginează-ți două lichide A și B. Dacă atracția particulelor A către B este mai mare decât atracția particulelor A una față de cealaltă și B una față de alta, atunci particulele eterogene A și B vor fi atrase și

amestecate în această condiție în toate proporțiile. Dacă există o condiție inversă pentru atragerea particulelor, atunci lichidele nu se vor dizolva unele în altele. Al treilea caz (dizolvarea în anumite proporții) va apărea atunci când o atracție a lui A către B nu este capabilă să depășească atracția lui A către A și B către B, dar le depășește dacă este asistată accidental de mișcarea independentă a unei particule A. sau B. Imaginați-vă, de exemplu, particula A în planul de contact a două lichide A și B; se poate întâmpla ca mișcarea sa (forța vie) să ia direcția de la A la B; dacă atracția lui L către B, împreună cu forța vie a particulei A, poate depăși atracția particulelor A către A și B către B, atunci particula în cauză va intra în B. În deplasarea sa acolo, se poate apropia din nou de L. și apoi introduceți-l. Același lucru este valabil și pentru alte particule. Când există un echilibru între numărul de particule care intră în B și care ies de acolo, atunci va avea loc și saturația.
Dossios aplică aceeași explicație pentru dizolvarea solidelor. Dar, deoarece atracția dintre particulele acestor corpuri este foarte puternică, nu poate fi aici. dizolvare în toate proporţiile. Aceasta explică și de ce solubilitatea solidelor crește în general odată cu creșterea temperaturii; pentru excepții de la această regulă, Dossios permite prezența în soluție a diverșilor compuși pentru diferite temperaturi.
Când se formează soluții, apar modificări de volum și temperatură, care sunt de obicei atribuite afinității chimice dintre corpuri (înțelegându-l nu ca o atracție între particule); Dossios, în schimb, spune că astfel de fenomene pot

apar dintr-o modificare a intensității oricărei forțe, în acest caz, forța vie a moleculelor.
Pe baza raționamentului anterior, conform lui Dossios, se dovedește că atunci când se amestecă corpuri care se dizolvă în toate proporțiile, căldura ar trebui să fie eliberată (de exemplu, cu H_2O și C_2H_6O) și invers; la dizolvarea solidelor, el ține cont și de căldura (topirea) de lichefiere a sării.
Dossios explică și alte fenomene în timpul dizolvării prin raționament similar, de exemplu, o modificare a presiunii vaporilor, formarea de hidrați la diferite temperaturi etc.
În concluzie, el definește forța afinității chimice ca o forță care acționează numai între atomi și care le conectează în particule. Forța de atracție parțială (Molekularanziehung) este rezultatul unei forțe chimice și variază în funcție de atomii care alcătuiesc particula. Astfel, aceste două forțe sunt conectate reciproc, dar nu sunt identificate. Dossios, de exemplu, spune că dacă presupunem că o forță de atracție parțială acționează în timpul dizolvării, atunci putem considera la fel de puțin soluția ca o combinație chimică între corpuri, sare și apă, de exemplu, cât de puțin putem considera apa ca fiind o combinație chimică de particule de apă între voi.
Din acest rezumat al teoriei lui Dossios, vedem că el consideră dizolvarea ca rezultat al forțelor fizice și, în general, împarte toate forțele în fizice și chimice. În această din urmă concepție se află motivul inexactității întregii sale teorii. Nu există niciun motiv pentru a face o asemenea distincție între fenomenele fizice și chimice precum face Dossios. Dimpotrivă, faptele indică faptul că nu există o graniță între aceste fenomene, astfel încât nici acum în unele cazuri

nu se știe care dintre aceste două forțe produce un fenomen cunoscut. O astfel de dificultate apare, printre altele, în explicarea cauzei curentului galvanic. De fapt, în prezent, fenomenele chimice sunt considerate a fi acelea în care atomii se mișcă în interiorul particulei. Acest lucru se întâmplă atunci când două corpuri sunt unite, când atomii altui corp intră în particulele unuia*.

Dar aceasta din urmă nu este o condiție necesară pentru schimbarea particulelor corpului; uneori o substanță își schimbă structura fără a lua în sine atomii altui corp (de exemplu, în corpurile izomerice). Aceste din urmă procese sunt numite și chimice. Revenind acum la curentul galvanic produs de contactul cuprului cu zincul, știm că singura cauză a acestuia sunt modificările moleculare care au loc în metale. Ce fel de proces va fi: chimic sau fizic? De obicei se numește fizică, dar poate fi numită pe bună dreptate chimică. Aceeași ambiguitate există și pentru explicația tranziției apei în gheață; de obicei se presupune că acesta este un proces fizic, dar particulele de gheață sunt construite diferit de particulele de apă; prin urmare, la fel de bine putem numi această tranziție un proces chimic. Trecerea sulfului de la o stare solidă cristalină la o stare amorfă prezintă aceeași dificultate pentru rezolvarea întrebării anterioare.
Și, în sfârșit, însuși conceptul de procese fizice exclude existența acestora. Acum ei numesc procese fizice acelea care sunt însoțite de mișcarea particulelor în sine, și nu de o schimbare a structurii lor. Dar în acest caz nu vor exista deloc procese fizice, deoarece toate fenomenele de încălzire, topire etc. se datorează schimbării particulelor, prin urmare, sunt procese chimice.1
Faptul că procesele fizice afectează într-adevăr particula în sine se poate observa din faptul că corpurile sunt descompuse prin intermediul temperaturii ridicate. Într-un cuvânt, împărțirea tuturor proceselor în fizice și chimice este insuportabilă. Dossios vorbește despre un echilibru în mișcare, dar acesta din urmă se aplică și la disociere, un proces chimic. Vom lua în considerare acum
1 În fine, această asemănare între cele două tipuri de procese pare să fie dovedită de faptul că ambele produc același fenomen. Curentul galvanic provine atât din acțiunea chimică dintre părțile bateriei, cât și din simpla încălzire a joncțiunii plăcilor de Bi și Sb (Nota compilatorului prelegerilor).

aplicarea conceptului de disociere la explicarea fenomenului de dizolvare.
Acum toată lumea acceptă opinia că, pe lângă mișcarea particulelor în sine, există și în corp și mișcarea atomilor care alcătuiesc particula. Oamenii de știință nu sunt de acord doar cu privire la forma acestei mișcări: unii spun că are loc în linii drepte, alții îi dau forma unei mișcări planetare. Conform ultimei ipoteze, atomii se mișcă în orbite eliptice în jurul unuia dintre orice atom, alcătuind astfel sistemul; acestea din urmă, la rândul lor, pot de asemenea să se rotească în jurul centrului lor de mișcare etc. Odată cu schimbarea stării fizice a corpului, formele acestor ecliptici se schimbă. O astfel de mișcare există în fiecare corp și, mai mult, chiar și într-o stare de odihnă a acestui corp. Acesta din urmă este dovedit prin degajarea de căldură în

timpul reacțiilor chimice. Căldura, conform vederilor moderne, provine din mișcarea mai mult sau mai puțin rapidă a particulelor. Dacă căldura este eliberată în timpul unui proces chimic, atunci particulele corpurilor încep să se miște mai repede, iar mișcarea atomică este considerată cauza acesteia din urmă; nu există alt motiv. În consecință, atunci când căldura este eliberată, are loc tranziția mișcării atomice la mișcare parțială, iar atunci când căldura este absorbită, are loc opusul.
De asemenea, mișcarea atomică este considerată cauza așa-numitei energii chimice a corpurilor.
Acum nu avem un etalon pentru valoarea absolută a acestei energii; măsurăm doar pierderea sau câștigul acesteia prin acele procese fizice care însoțesc reacțiile chimice. Dar această stare de lucruri nu înseamnă că nu vom ajunge niciodată la măsurarea impulsului absolut într-o particulă; pentru căldură era la fel; dar acum, totuși, odată cu introducerea conceptului de zero absolut, măsurăm cantitățile absolute de căldură [20]. Aceeași măsură ar trebui să fie de așteptat pentru energia chimică din studiul corpurilor simple, ca corespunzând prin simplitatea lor structurii gazelor, care ne-a dat conceptul de zero absolut.

Acceptând această ipoteză, diversele modificări ale corpurilor pot fi explicate printr-o modificare fie a formei eclipticii, fie a înclinării lor relative etc. Așa se explică, de exemplu, fenomenele de izomerie, disociere etc. luăm în considerare acest din urmă fenomen. Când un corp este încălzit, observăm trei cazuri: sub o anumită temperatură, corpul își păstrează complet structura și compoziția; la această temperatură cunoscută, corpul se disociază, adică se descompune parțial, iar peste o altă temperatură, corpul luat nu mai există. , se descompune în părțile sale constitutive . Revenind la ipoteza mișcării atomice, presupunem că mișcarea atomilor în prima fază de încălzire nu se modifică deloc; poate că există o accelerare a mișcării, dar totuși forma ei nu se schimbă. Când se atinge temperatura de disociere, datorită vitezei mari dobândite de atomi, unele elipse se transformă în parabole, iar atomii care se deplasează de-a lungul lor părăsesc sfera particulei lor, mișcarea armonică anterioară este perturbată. Atomii care au părăsit particula, cu o mișcare ulterioară, fie vor cădea în sfera de atracție a unei alte particule și vor rămâne în ea, fie vor ieși în atmosferă și își vor lua complet rămas bun de la corp. În acest ultim caz, vom avea fenomenul de evaporare a lichidelor sau gazelor din soluție într-un lichid etc. În primul caz, deși mișcarea se modifică, este posibil să nu existe descompunere. Peste temperatura de disociere, când întregul corp este descompus, avem un amestec simplu de atomi de constituenți, nelegați prin nicio formă generală de mișcare.
În limitele temperaturii de disociere, adică în a doua fază, în anumite condiții, se poate realiza ca atomii, odată părăsiți corpul, să urce din nou în el; cu o mișcare ulterioară în interiorul corpului, vor ieși din nou, etc. Când numărul de atomi de intrare și de ieșire este egal, atunci vom avea un echilibru mobil; corpul va fi doar parțial descompus; o asemenea stare a acestuia din urma se numeste disociere.Dar aceasta din urma apare nu numai in cazul incalzirii corpului. Trecând prin corp un curent galvanic, din care acest corp se descompune, obținem același fenomen de disociere. Atomii care alcătuiesc

o particulă a corpului, atunci când trece curentul, ei vor primi energie electrică diferită și, prin urmare, vor lua anumite poziții față de polii bateriei: de exemplu, în apă în aceste condiții, tot oxigenul va fi colectat pe acea parte a particulei care se confruntă cu polul pozitiv și tot hidrogenul - pe opus. Sub influența curentului crește și mișcarea atomilor; prin urmare, particulele vor fi distruse și atomii individuali vor trece de la o particulă la alta [21]. În acest caz, apa va exista în continuare, deși nu va mai exista o mișcare armonică a atomilor și, în consecință, va rezulta fenomenul de disociere.

Luați în considerare acum aplicarea disocierii la explicarea compușilor moleculari. Compușii moleculari sunt compușii a două particule complet saturate într-una; de exemplu, conectarea unei particule de sare cu o particulă de apă (cristalizare).

La fel ca în disocierea unui anumit compus chimic, acesta din urmă constă din atomi separați, parcă independenți, deci în compușii moleculari întâlnim prezența simultană a două particule separate; prin urmare, există o analogie între un corp în stare de disociere și compușii moleculari. Dezintegrarea mai ușoară a acestuia din urmă indică și această asemănare.

Vedem, așadar, că conceptul de disociere este aplicat în mod satisfăcător multor stări ale corpurilor. Să vedem acum dacă o putem aplica și la explicația dizolvării. Ultimul [adică ɵ. stări ale corpurilor] sunt în esență similare cu compușii moleculari, iar compușii cu apă de cristalizare pot servi ca o tranziție între ei. Asemănarea lor constă în faptul că, în ambele tipuri de compuși, particulele deja formate complet sunt combinate; aici două sisteme de atomi se unesc într-o singură mișcare comună. Nu există o graniță clară între compușii moleculari și anumiți compuși chimici. De obicei, diferența dintre ele este considerată a fi capacitatea diferită de a se descompune sub influența temperaturii ridicate.

Acesta este fundamentul principal, dar este de nesuportat. Cunoaștem mulți compuși moleculari care trec în abur fără descompunere (HC1 și H2O) și mulți compuși chimici care se descompun atunci când sunt încălzite. Prin analogie, această concluzie poate fi trasă cu privire la soluții. Combinațiile moleculare, însă, reprezintă întotdeauna combinația a doar două particule - poate apărea și între multe, dintre care vedem un exemplu în combinarea anumitor săruri cu mai multe părți de apă. Cu astfel de compuși, aparent, poziția particulelor atașate la particulele atașate joacă un rol important. În funcție de faptul că numărul primelor particule este par sau impar, locația acestora din urmă față de particulele principale va fi fie simetrică, fie asimetrică. Dar în acest din urmă caz, una dintre particule trebuie să difere de celelalte, ceea ce este într-adevăr vizibil. Cu un număr impar de particule atașate, este foarte dificil ca una dintre ele să se despartă de corp, este mai dificil decât altele să intre în dublă descompunere, adică poate fi înlocuită cu un alt corp (sare, de exemplu), care toate indică poziția sa specială. În consecință, în acest caz, nu obținem un simplu amestec de particule, ci corpul format ia o formă specială. mișcarea particulelor, care determină diferitele

sale proprietăți. Când sunt amestecate gaze, de exemplu, ale căror particule au mișcare de translație, acestea din urmă nu se afectează reciproc și se obține un amestec simplu care nu are proprietăți speciale. În dizolvare, avem și o combinație de două particule; prin urmare, este, de asemenea, un compus molecular și trebuie să existe același raport între greutățile substanței dizolvate și ale solventului ca și între greutățile lor parțiale. Dar din moment ce nu observăm acest lucru în unele cazuri, motivul pentru aceasta trebuie căutat în descompunerea uşoară a compuşilor anumitor corpuri. Luați în considerare totuși o soluție de amoniac în apă. Se poate presupune că poate exista un hidrat de NH3, și anume NH3-f-H2O; o astfel de presupunere este justificată de existența corpului N (CH3)4HO.Acesta din urmă, la încălzire, se descompune în N(CH2)3 și CH3HO; în același mod, NH6O se descompune în NH3 și NaO. Această decădere se întâmplă

deja la temperatura obișnuită, iar existența unui hidrat se poate aștepta doar la temperaturi suficient de scăzute. La 0°, se obține un astfel de hidrat; la această temperatură, apa dizolvă o greutate egală de NH3, iar formula NH3(17)-]--H2O (18) necesită același raport între aceste corpuri.

La temperaturi mai ridicate, începe descompunerea acestui compus: particulele de NH3 și H2O se separă, încep să se miște separat, iar particulele de NH3 părăsesc lichidul, totul dacă soluția este înconjurată de o atmosferă nelimitată de alt gaz și doar unele într-un atmosfera de amoniac (se obtine disocierea). Această descompunere explică de ce NH3 se dizolvă în apă în proporții care nu au nicio legătură cu greutățile atomice ale acestora.

Pentru alte corpuri se observă altceva.

Luați în considerare o soluție de HC1. Când o soluție saturată la o temperatură scăzută este încălzită, separarea particulelor de HC1 și H*O are loc exact în același mod, iar particulele de HC1 ies din soluție mai ușor decât H2O.

Dar aceasta este doar până la o anumită temperatură; cu [aceasta] din urmă, particulele de H2O și HC1 scapă cu aceeași ușurință, astfel încât nu vom obține apă pură în loc de soluție, ca la NH3, chiar dacă facem încălzire într-un spațiu deschis. La această temperatură, raportul dintre HC1 și H2O este: HC1-(~8H2O; precedentul explică bine rezistența acestui compus.

Astfel, am luat în considerare fenomenul de dizolvare a gazelor. În ceea ce privește soluțiile de corpuri lichide și solide, explicația rămâne în esență aceeași. Deoarece este același lucru pentru corpurile lichide și solide, vom acorda atenție doar acestor din urmă.

În general, se poate spune că corpurile solide au o distribuție diferită sau un tip diferit de mișcare a particulelor pe suprafața lor decât în interior. Acest lucru este dovedit de multe fapte. Deci, atunci când firele se rup, influența suprafeței este clar vizibilă. Sarcina care rupe firul depinde, desigur, de grosimea acestuia din urmă; dar dacă numai acest lucru ar fi afectat, atunci bunurile ar trebui să fie

sunt proporționale cu aria secțiunii transversale. În practică, acest lucru nu se observă: sarcinile scad mai lent decât diametrele firului;

dacă presupunem că o greutate de 50 g rupe un fir de 2 mm în diametru, atunci o greutate de 25 g nu va putea rupe un fir de 1 mm în diametru; au nevoie de o sarcină puțin mai mare; aici se exprimă clar influența stării particulelor în care se află pe suprafața firului.
Tuburile de sticlă sunt un alt exemplu. Rupându-le prin creșterea presiunii din interiorul lor (injectând, de exemplu, aer), rezultă că grosimea pereților nu are aici efectul la care ne-am putea aștepta. Și anume, acele tuburi sunt cele mai dificil de spart, a căror grosime a peretelui este apropiată de raza exterioară, adică, de exemplu, la 12 mm din diametrul exterior, grosimea peretelui ar trebui să fie egală cu 2 mm. Tuburile cu pereți mai subțiri și mai groși se sparg mai ușor.
Circumstanta ciudata ca tuburile cu pereti grosi se sparg mai usor se explica usor tocmai prin faptul ca aranjarea particulelor in interiorul si exteriorul tubului este diferita, iar aceasta, la randul sau, depinde de faptul ca tuburile, in timpul pregatirii lor, sunt mai întâi răcit din exterior și, contractându-se, stoarceți câteva straturi interioare, mai moi. Aceștia din urmă, așadar, înghețați, se vor găsi într-o stare mai mult, ca să spunem așa, rarefiată. Acest lucru explică și de ce tuburile cu pereți groși se rup ușor de la o mică zgârietură în interiorul tubului, în timp ce o zgârietură pe peretele exterior nu se rup. Toate acestea confirmă diferența indicată în distribuția particulelor. Staniul ne prezintă același fenomen: la exterior este amorf,[22] la interior este cristalin. Acesta din urmă este dovedit de un zgomot ușor auzit când bățul de cositor este îndoit; prima este absenţa unei structuri cristaline în foile subţiri de staniu. O astfel de diferență în structura corpurilor explică fenomenul de dizolvare.
În lichide, observăm același lucru, iar acest lucru se datorează faptului că fiecare particulă de pe suprafață este afectată de

alte particule numai din unele părți, iar particula q din interiorul corpului - din toate părțile. Acum rămâne să arătăm existența mișcării particulelor corpurilor solide. Acest lucru este dovedit de experimentele lui G[avril Gavrilovich] Gustavson. Dacă amestecăm, de exemplu, CCI_4 cu BBg_3, atunci în anumite condiții obținem o reacție de dublă descompunere, prin urmare, aici, cu o simplă amestecare a două corpuri, are loc o schimbare de loc între atomi: Gl merge la B, iar Br. la C. Dacă amestecăm CCI_4 și CBr_4, atunci în acest caz, probabil, există o mișcare a atomilor de la o particulă la alta, doar că nu putem observa acest lucru, ca în primul caz, deoarece numărul părților constitutive rămâne același . Prin urmare, mișcarea atomilor în solide poate fi considerată dovedită. În ultimul exemplu, obținem un echilibru în mișcare, care are loc și în dizolvare. O soluție saturată este cea care lasă un exces de sare nedizolvat; atunci avem un echilibru mobil între acest reziduu de sare și soluție; unele particule de solid pătrund într-un lichid, altele îl părăsesc. Aici are loc disocierea dublei descompunere, ca în experimentele lui Gavril Gavrilovici.
Într-o soluție nesaturată, particulele solide trec de la o particulă lichidă la alta. Că există o astfel de mișcare este dovedit de difuzia soluțiilor, care este determinată tocmai de mișcarea particulelor corpului. Dar, pe lângă această mișcare a particulelor întregi, există și o mișcare a atomilor, această complexitate a fenomenelor ne-a împiedicat până acum să găsim legi exacte pentru soluțiile corpurilor solide și lichide.

PRELEZA VI
Pe lângă substanțele solide, nevolatile, apa, fiind în contact cu aerul și absorbind o parte din acesta, conține și principii asemănătoare aerului. Acest lucru este confirmat de următorul experiment: se încălzește apa într-un vas umplut până la vârf cu ea și care se termină într-un tub sigilat, în partea căruia este introdus un tub curbat, coborât într-un pahar, în urma căruia aerul continut in apa se ridica sub forma de bule si deplaseaza apa care merge de-a lungul tubului lateral si colectata intr-un pahar. Dar procentul de greutate al aerului în apă este foarte mic, deoarece într- un milion de părți în greutate din cea mai rece apă care a fost în contact cu aerul de mult timp, sunt conținute doar 60 de părți de aer; în consecință, deoarece aerul este de aproape 700 de ori mai ușor decât apa, există 5 volume de principii aerisite la 100 de volume ale acestuia.
Conținutul lor în apă este de mare importanță în natură, atât în sensul că apa, care nu conține aer, modifică puțin rocile solide ale pământului prin care pătrunde, cât și în faptul că acest aer contribuie la respirația acvatice. animalelor. În plus, substanțele gazoase sunt și ele importante în alimentație și băutură, așa cum se poate observa din proprietățile curative ale anumitor ape minerale, care diferă de cele obișnuite printr-un conținut semnificativ de gaze. Aceste ape sunt preparate artificial prin comprimarea gazului și făcându-l să fie absorbit de apă.

Deci, vedem că gustul apei depinde foarte mult și de gazele pe care le conține; de exemplu, apa fiartă are un gust caracteristic deosebit de lipsă de prospețime, chiar dacă este foarte rece, care apare în ea din absența substanțelor gazoase conținute în apa dulce și îndepărtate prin fierbere. Dovada semnificației conținutului de aer din apă poate fi fântâna arteziană Grenelle din Paris, care la prima dată a descoperirii sale a furnizat apă de care au suferit atât oamenii, cât și animalele. S-a dovedit că această apă nu conține oxigen și în general [are] puține substanțe gazoase. De îndată ce a fost făcut să cadă în cascadă, a avut timp să sature sau să absoarbă aerul în timpul căderii sale, iar apoi a devenit complet utilizabil.
Din cele de mai sus, este clar că apa nu este un singur principiu chimic, ci conține impurități. Pentru a purifica apa, aceasta trebuie distilata, adica. se fierbe și se colectează aburul răcit pentru a separa părțile de sare nevolatile din acesta, apoi se fierbe pentru a elimina aerul dizolvat în apă în timpul distilării. Pentru distilarea apei se foloseste un cub de cupru, in interiorul cositorit sau direct din tabla, cu acelasi frigider conectat la o casca care inchide cubul. Frigiderul este format dintr-o cadă plină cu apă, a cărei parte esențială este o serie de tuburi scufundate în această apă rece. Apa, răcind tuburile, răcește vaporii, care se condensează și curg sub formă de lichid din tuburi într-un vas substituit. Apa rece este turnată constant în frigider, iar apa încălzită curge printr-un tub situat în partea de sus a cuvei. Acest lucru se face pe motiv că, în primul rând, apa caldă este mai ușoară decât apa rece și, în al doilea rând, că vaporii se întâlnesc mai întâi cu apa fierbinte și apoi cu apa rece, drept urmare se folosește mai puțină apă pentru răcire. Într-o formă mică, distilarea poate fi efectuată într-un balon de sticlă, din care, în loc de cască, există un tub de evacuare a gazului, înconjurat de un

alt tub, mai larg, care servește drept frigider. Apa rece turnată în ea curge afară pe măsură ce se umple; și din moment ce vaporii de apă se întâlnesc cu părțile superioare ale apei care iese, acesta

și va fi relativ cald. Vaporii din balon trec prin tubul de evacuare a gazului, se condensează și, transformându-se într-un lichid, se întâlnesc cu apa rece, în urma căreia apa distilată sau distilată curge mai mult sau mai puțin rece. În timpul distilării apei, pe lângă aer, rămâne în ea o anumită cantitate de impurități volatile (în special cele organice), precum și o mică parte din sticla corodata de apă. Pentru a-l obține curat, în apa distilată se adaugă sare de permanganat de potasiu, care distruge substanțele organice și le transformă în gaze și substanțe nevolatile . Apa primită în recipient conține încă aer. Pentru a o îndepărta, apa trebuie fiartă mult timp și apoi răcită într-un spațiu fără aer, sub clopotul unei pompe de aer. Doar apa purificată prin metodele descrise mai sus are proprietăți fizice și chimice permanente.
Pe lângă distilare, apa poate fi purificată și prin cristalizare, deoarece nu toate corpurile își schimbă starea în același mod în timpul tranziției de la lichid la solid, astfel încât principiile asemănătoare sărurilor care erau inițial în întreaga masă de apă vor acum se acumulează în apa rămasă. Aceste două procedee, distilare și cristalizare, sunt utilizate în chimie în general pentru transformarea substanțelor impure în altele mai pure sau mai omogene.
Astfel de experimente ne arată că combinația dintre principiile chimice și aerul cu apa este foarte fragilă, deoarece doar o ușoară încălzire este suficientă pentru a elibera aerul din acesta; cristalizarea este suficientă pentru a izola de apă substanţele dizolvate în ea. Dar întrucât, la trecerea în apă, principiile solide și gazoase sunt complet dispersate în ea și formează un tot omogen cu ea, este evident că aici are loc totuși o combinație chimică, deși se distinge printr-o rezistență atât de scăzută, atât de slabă. pătrunderea corpurilor unele în altele, astfel încât la trecerea de la o stare la alta, întregul este complet distrus.
Acest tip de compuși chimici se numește compuși chimici nedeterminați, iar în cazul particular al dizolvării -

{soluții]. Un exemplu de solubilitate a solidelor în apă este formarea stalactitelor și stalagmitelor, stâlpi de calcar, dintre care primii atârnă pe tavanele peșterilor și se îngustează în jos, în timp ce cei din urmă sunt pe podea și se îngustează în sus. Ambele se formează ca urmare a evaporării apei care conține var în soluție, care este eliberată de partea evaporată a apei sub formă de stalactită sau stalagmite.
Dar apa produce o schimbare nu numai în peșterile de acest fel, ci are și un efect schimbător asupra solului în general; astfel, diferența dintre straturile pământului în majoritatea cazurilor depinde foarte semnificativ de influența apei. Formarea straturilor calcaroase este atribuită și influenței acesteia, ceea ce este confirmat și de aspectul lor: acestea sunt stratificate în straturi paralele orizontale, în care se întâlnesc scoici sau urme ale multor animale marine. Formarea acestor straturi se explică prin faptul că apa care a pătruns în mări

din râuri se evaporă în ocean, eliberând în același timp principii asemănătoare aerului, în urma cărora capacitatea de a menține în soluție masele de var, care sunt eliberate și depuse pe fundul mării, este distrusă.
În general, vom lua în considerare fenomenele de dizolvare în detaliu, deoarece, printre altele, în pământ și în apă, și la plante și la animale și în practica chimică, procesele de dizolvare au loc în mod constant, iar soluțiile joacă un rol important. rol important. Toată lumea știe că apa dizolvă multe substanțe. Sarea, zahărul, alcoolul și multe alte corpuri se dizolvă în apă, formează cu ea o masă omogenă de lichid care conține apă și substanțe dizolvate în ea. Dar amestecarea acesteia cu apă se face în straturi succesive. Deci, dacă punem sare într-un pahar și turnăm cu grijă apă, atunci amestecarea va avea loc mai întâi în straturile inferioare și, în cele din urmă, în ciuda faptului că soluția este mai grea decât apa, după un timp va avea loc amestecarea completă în repaus. Același fenomen îl observăm și cu alcoolul ușor, care, dizolvându-se în apă, se răspândește în el destul de uniform. Această ridicare a celor mai grele particule în sus, această uniformitate a distribuției lor arată în mod clar că există un aspect atractiv.

forța dintre apă și substanța dizolvată în ea este forța care se manifestă între fiecare particulă de apă și substanță, altfel soluția nu ar fi omogenă.
Un alt fenomen extrem de caracteristic soluțiilor este limita de solubilitate, sau așa-numita saturație. Deci, dacă adăugați o cantitate mică de sare în apă, atunci toată sarea se va dizolva, dar dacă adăugați din ce în ce mai multă sare, atunci vom ajunge în punctul în care nu se va mai dizolva; 100 de părți în greutate de apă necesită 36 de părți în greutate de sare pentru a o satura. Pentru diferite corpuri, solubilitatea este diferită, adică unele corpuri se dizolvă ușor, în timp ce altele într-o cantitate relativ mică. În acest ultim caz trebuie să vedem o tranziție directă către corpuri complet insolubile. Forma corpurilor însuflețite și neînsuflețite este determinată de corpurile insolubile, cărora le aparțin metalele, substanțele pământești, învelișurile de țesuturi și multe altele.
Solubilitatea la saturație depinde nu numai de natura corpului, ci destul de clar de temperatură. În marea majoritate a cazurilor, odată cu creșterea temperaturii, crește și solubilitatea solidelor în apă. Astfel, 100 de părți de apă la 0° sunt saturate cu 13 părți de salpetru, la 20° 40 părți, la 40° 64 părți și la 100° 246 părți. Datorită modificării solubilității corpurilor cu temperatura, starea soluțiilor saturate se schimbă și atunci când sunt încălzite sau răcite. Deci, în 100 de părți de apă la 40 ° există 64 de părți de salpetru, dar dacă soluția este răcită la 0 °, atunci doar 13 părți vor rămâne în ele, în timp ce celelalte 51 de părți se vor separa în formă solidă, se vor cristaliza. Când o substanță trece dintr-o stare dizolvată în stare solidă, particulele omogene sunt aranjate în funcție de atracție, care este exprimată prin forma cristalină regulată a corpurilor eliberate, limitată de mai multe plane înclinate la unghiuri cunoscute. Această formă servește ca una dintre principalele caracteristici pentru distingerea corpurilor.

Solubilitatea este, de asemenea, folosită pentru a separa un corp de altul. Pentru aceasta, un amestec de corp insolubil și solubil 19 D. I. Mendeleev

transferat într-o soluție în care se obține doar al doilea, care este apoi izolat sub formă de cristale. Pentru cristalizare, există și o altă metodă - evaporarea: o soluție a unui corp solid în apă este încălzită, apa se evaporă, iar corpul rămâne în soluție; în cele din urmă, apa nu va putea ține corpul dizolvat, ca urmare a cărei parte a acestuia este eliberată sub formă de cristale. În același mod, sarea este extrasă din apa de mare.

Apa dizolvă nu numai solidele, ci și corpurile lichide și gazoase. Cantitatea de gaze care se pot dizolva într-un volum de apă variază în funcție de natura gazului, de temperatură și presiune. Deci, 1 volum de apă dizolvă 0,02 [volum] hidrogen, 0,04 oxigen, 1,31 azot și 1,80 dioxid de carbon. Dar toate aceste gaze sunt solubile în apă în cantități mici, deoarece, datorită ușurinței lor, greutățile lor care se dizolvă în apă sunt foarte mici.
Printre gazele care se dizolvă în cantități mari se numără: dioxidul de sulf, care se eliberează în timpul arderii sulfului și, în special, amoniacul gazos, cu miros puternic, a cărui soluție apoasă este cunoscută sub numele de amoniac. Proprietățile sale caustice îi permit să fie folosit în medicină, în unguente. Un volum de apă se dizolvă în condiții obișnuite aproximativ 800 de volume de amoniac gazos, iar la temperaturi mai scăzute, de exemplu la 0 °, aproximativ 1000 de volume. Datorită ușurinței acestui gaz, există aproximativ 70-80 de părți la 100 de părți de apă. Solubilitatea sa în apă este foarte ușor de observat. Pentru a face acest lucru, luați un cilindru umplut cu gaz amoniac și puneți-l într-o baie de mercur. Dacă lăsați apă să intre în cilindru cu o pipetă, atunci mercurul va crește, deoarece apa dizolvă gazul de amoniac. Dacă coloana de mercur ridicată este mică și cantitatea de apă este suficientă pentru a dizolva gazul, atunci tot gazul va fi absorbit de apă.
Modificările în solubilitatea gazelor sunt determinate de următoarele trei reguli: 1) gaze care se condensează ușor în lichide (la 19*

răcire și compresie), sunt mai solubile decât cele permanente, fără condensare. Acest lucru este clar din faptul că dizolvarea unui gaz este un fel de transformare într-un lichid, însoțită de eliberarea de căldură, ca urmare a căreia gazele, care sunt mai ușor transformate în lichid, sunt mai ușor dizolvate; 2) cu o creștere a presiunii, cantitatea de pelvis care se dizolvă într-un anumit volum de apă crește cu aceeași cantitate cu cât crește presiunea în sine. Această lege explică multe fenomene. Astfel, multe izvoare minerale sunt saturate în subteran cu dioxid de carbon la presiunea atmosferică, crescută cu presiunea coloanei de apă deasupra punctului în care are loc dizolvarea, astfel încât cantitatea de gaz dizolvat crește cu cât crește presiunea. Când apa iese la suprafața pământului, cantitatea de gaz care poate rămâne dizolvată în ea, la presiunea atmosferică obișnuită, se va reduce de câte ori presiunea este mai mică decât cea sub care s-a produs dizolvarea, drept urmare această apă fierbe și

spumează, eliberând un exces de gaz dizolvat în ea. Același dioxid de carbon este saturat, sub presiune, vinuri și ape clocotite. Conțin gaz în timp ce se află în vase bine închise, iar acest gaz, acumulându-se într-un spațiu mic al vasului, crește presiunea. Când, la deschiderea dopului, lichidul intră în contact cu aerul, care are o presiune mai mică, atunci o parte din gaz, care nu poate rămâne în soluție la o presiune mai mică, este eliberată cu un șuierat sub formă de spumă. O consecință evidentă a acestei legi este că gazul dizolvat în apă este eliberat din acesta într-un spațiu fără aer. 3) Odată cu creșterea temperaturii, solubilitatea unui gaz scade datorită creșterii presiunii gazului dizolvat în lichid, astfel încât mai mult din acesta tinde să fie îndepărtat din soluție. Dar, în ciuda acestui fapt, solubilitatea gazelor nu este încă distrusă, nici măcar la punctul de fierbere, deși prin fierbere este posibil să se izoleze orice gaz [din] soluție.
Tot ceea ce s-a spus până acum despre legile solubilității se aplică în cazul în care un gaz dizolvant este introdus în

contactul cu apa sau alt lichid. Dacă luăm un amestec de gaze, atunci observăm fenomene de alt fel, care sunt explicate prin așa-numita lege a presiunii parțiale sau parțiale. Această lege constă în faptul că solubilitatea gazelor într-un amestec cu altele se produce nu sub influența întregii presiuni pe care o are un amestec de gaze, ci doar sub influența acelei părți din acesta care cade asupra unui anumit gaz din amestec. . Deci, dacă luăm aer, constând în principal din oxigen, care este o parte din acesta în volum, și azot, care face parte din aer în aceeași cantitate de părți în volum, izolăm tot azotul gazos din acesta, atunci presiunea de oxigenul ar fi de 5 ori mai mic decât presiunea aerului atmosferic, prin urmare, dizolvarea oxigenului din aer după îndepărtarea azotului va fi așa cum presiunea oxigenului este de 5 ori mai mică decât presiunea atmosferică, adică acest gaz din aer se dizolvă la temperatură și presiune obișnuită de 5 ori mai mică decât de la oxigenul pur. Dar, în același timp, azotul se dizolvă și din aer, iar solubilitatea sa este astfel încât presiunea azotului este egală cu presiunea atmosferică.
Motivul legii presiunii parțiale este destul de înțeles dacă ne imaginăm că dizolvarea unui gaz depinde de mișcarea particulelor sale care lovesc suprafața lichidului și, prin urmare, produc presiune. Lovind suprafața lichidului, o parte a gazului intră în lichid însuși și este ținută în el până când alte particule de gaz lovesc lichidul, apăsați pe el, așa cum se spune. Dacă presiunea crește, atunci volumul gazului scade, în timp ce numărul de particule dintr-un volum dat crește de câte ori a crescut presiunea și, în consecință, numărul de lovituri produse de gaz pe suprafața lichidul crește cu același factor. Dacă totuși, [la] acest gaz la aceeași presiune se amestecă un alt gaz, atunci, în consecință, numărul de particule din primul gaz care lovește la un anumit moment pe suprafața lichidului va fi redus de câte ori.

acest gaz este diluat cu un altul, outsider. Valoarea diluării cu alt gaz este echivalentă cu o scădere [a presiunii sau o creștere a volumului], deoarece în ambele cazuri numărul de particule care lovesc suprafața lichidului scade în același mod.

Legea presiunii parțiale explică multe dintre fenomenele observate în soluțiile gazoase. Astfel, prin fierberea unei soluții de gaz, precum și prin plasarea acesteia sub clopotul unei pompe de aer, tot gazul poate fi separat de soluție. Această separare provine din faptul că la fierbere la suprafața unui lichid se formează vapori care au proprietățile unui gaz; în consecință, deoarece presiunea parțială a unui gaz într-o atmosferă de vapori este neglijabilă, va rămâne foarte puțin gaz în soluție. Sub clopotul pompei de aer se eliberează gaz deoarece particulele de gaz nedizolvat nu mai lovesc lichidul, nu se dizolvă în el, dar cele care erau în soluție, prin elasticitatea lor, părăsesc lichidul.
Din cele de mai sus este clar că în formarea soluțiilor, atât din corpuri solide, cât și din corpuri gazoase, apar fenomene foarte complexe. Compușii chimici de acest fel, cum ar fi soluțiile, diferă de alții prin rezistența lor scăzută și aparțin categoriei compușilor chimici nedeterminați. Deci, dacă se adaugă apă la o soluție apoasă de sare, atunci soluția se va dovedi a fi complet omogenă, deoarece corpul dizolvat este dispersat în lichid complet uniform, ceea ce nu se observă deloc în alți compuși. De exemplu, nu se poate adăuga mercur la oxidul de mercur și nici oxigenul în cantitatea dorită, deoarece pentru ei există un anumit raport care nu poate fi încălcat
În consecință, există o astfel de diferență între compușii chimici nedeterminați și definiți, încât în primul caz este posibilă creșterea cantității a cel puțin unuia dintre constituenți, în timp ce în al doilea este absolut imposibil.Dar, cu toate acestea, diferența dintre ei este nu absolut, ci doar relativ, exprimat parțial pentru că, de exemplu, este ușor să izolați toată apa din soluție prin simplă uscare.

în timp ce din anumiți compuși chimici este imposibil să se separe apa chiar și prin incandescență, deși există cazuri când apa combinată chimic este separată foarte ușor, ceea ce constituie o trecere succesivă imperceptibilă de la fenomene de un fel la fenomene de alt fel. Când o sare sau o altă substanță solubilă este eliberată în timpul evaporării sau răcirii dintr-o soluție sub formă cristalină, atunci foarte adesea o parte din apă este reținută de substanța eliberată, iar cristalele rezultate conțin, în plus față de corpul dizolvat, de asemenea apa.O astfel de apa se numeste apa de cristalizare.
Dar nu orice substanță dizolvată intră într-o combinație cu apa de cristalizare. Deci, amoniacul și salpetro produc cristale care nu conțin această apă, în timp ce soda, sarea lui Glauber, alaunul amar sunt izolate din soluțiile care conțin această apă. Existenta acestei ape este usor de dovedit prin faptul ca la incalzire se elibereaza usor, iar in unele cazuri chiar si fara incalzire. Astfel, de exemplu, sunt cristalele de sodă, care, atunci când sunt separate dintr-o soluție apoasă, sunt complet transparente, dar, expuse la aer, își pierd o parte din apa de cristalizare de la suprafață, drept urmare își pierd transparența și aspectul cristalin, deși își păstrează forma cristalină inițială * Un astfel de proces Eliberarea apei la temperatura obișnuită se numește degradarea cristalelor.
Dar gradul de legătură dintre apa de cristalizare și diferite corpuri este foarte diferit: de exemplu, sifonul, după cum am văzut, îl pierde ușor; alte corpuri, precum clorura de calciu, dimpotrivă, atrag vaporii de apă din aer, îi absorb și cresc în greutate. Acesta este folosit pentru a usca gazele, precum și pentru a determina gradul de umiditate

din aer. În acest scop, clorura de calciu, dar nu topită, ci în stare simplă, se pune în aparate, care se cântăresc; apoi o anumită cantitate de aer este trecută prin ele și cântărită din nou, creșterea în greutate va arăta conținutul de vapori de apă din aer.

Același sifon, despre care am vorbit deja, este un alt fenomen destul de remarcabil. În forma sa obișnuită, se topește doar la temperaturi ridicate, dar atunci când este combinat cu apa de cristalizare, se topește deja la 30-40°C și se pierde extrem de ușor imediat după fuziune. Legătura dintre corp și apă a fost deja ruptă, dar totuși nu există o limită strictă între compus și soluția rezultată, deoarece același corp a trecut în soluție. Singura diferență este că această soluție poate fi diluată uniform cu apă, în timp ce doar o anumită cantitate de apă poate fi introdusă în cristalele de sifon. În consecință, în stare solidă, aceste cristale reprezintă un anumit compus chimic, în timp ce în stare topită au toate proprietățile soluțiilor, adică compuși chimici nedeterminați.

PRELEGĂRI DE CHIMIE TEORETICĂ
PRELEZA VI
Voi trece peste multe aspecte ale staticii chimice și voi trece direct de la statica elementelor chimice, ca cele mai simple forme de înțelegere chimică, la statica celei mai complexe forme de compus chimic, și anume, soluțiile sau, în general vorbind, substanța chimică nedefinită. compuși. Ele ocupă în prezent atenția celor mai de primă clasă oamenilor de știință ai timpului nostru, pentru că, după cum vom vedea, întrebările legate de ei sunt încă neclare în multe privințe și totuși toată lumea știe că, intrând în laborator, ținând cont de fenomenele care au loc. în organisme și în natura moartă, întâlnim întotdeauna soluții.
Soluția este metoda obișnuită de acțiune chimică, astfel încât un interes practic direct a fost vizibil de mult timp în studiul acestui subiect. Alchimiștii au formulat acest lucru, așa cum se obișnuia la acea vreme să se formuleze în aforisme scurte un anumit corp de opinii. Au formulat-o astfel: sogroga non agunt nisi soluta, adică corpurile nu acţionează până nu sunt lichefiate. La urma urmei, dizolvarea este lichefiere, iar interesul [pentru] soluții a fost enorm. Cu toate acestea, a dispărut și a dispărut multă vreme din cauza unei neînțelegeri care a predominat foarte mult timp în rândul chimiștilor și naturaliștilor în general și care continuă să domine în rândul multor oameni de știință în prezent, și anume, se crede adesea că soluțiile

este juxtapunerea sau pătrunderea mecanică a unei substanțe de către alta. Așa cum două gaze, oricare două gaze se pătrund unul în celălalt, amestecându-se unul cu celălalt în toate proporțiile, se poate imagina că lichidele, parcă, se pătrund unele în altele, formând o soluție. Dar o asemenea idee nu corespunde realității, și există o noțiune preconcepută, care este foarte ușor de combătut, dar care persistă, trăiește din motivul că trebuie spus că adevărul în formă generală și în mare rezultă în raport cu soluțiile nu au fost încă realizate și, prin urmare, s-ar putea spune, fiecare își imaginează așa cum își

dorește. În prezent, a devenit evident că o astfel de reprezentare mecanică a soluțiilor nu corespunde naturii materiei și, prin urmare, au preluat soluții.
Așa că vreau să vă fac cunoștință cu înțelegerea acestor studii, mai ales că soluțiile reprezintă un domeniu de studiu cu totul special, unul accesibil tuturor. Pentru a studia anumiți compuși chimici, în special cei care necesită o temperatură ridicată pentru cursul formării lor sau dezvoltă gaze, sunt necesare o mulțime de dispozitive foarte complexe și se poate spune că posibilitatea de a studia nu este ușoară, în timp ce se formează soluții. extrem de ușor, merg în liniște, calm, fără încălcări ale condițiilor obișnuite, iar studiul lor din acest motiv este la îndemâna tuturor. O cantitate mică de substanță este suficientă pentru a obține o mare varietate de date.
Permiteți-mi să vă atrag atenția asupra faptului că pentru o lungă perioadă de timp studiul soluțiilor a fost ocolit din motivul că aici nu este expus nimic clar. Mintea ta este întotdeauna interesată în principal de astfel de evenimente ale naturii, în care există ceva ascuțit, clar, mare și aici nu este nimic remarcabil. Dezvoltarea forței chimice în cursul combinării hidrogenului cu oxigenul sau clorul este enormă; se exprimă într-o dezvoltare enormă a căldurii, dar aici dezvoltarea forței chimice este slabă. Gândurile la început par întotdeauna că la scară largă este întotdeauna mai ușor să observi esența materiei și să o exprimi; dar după cum știți

Intrând în contact cu acest mare, remarcabil, în toate domeniile înțelegerii umane, trebuie să recunoaștem în sfârșit că rădăcina studiului se află în aceste manifestări slabe de forță, în aceste fenomene calme. Și sunt pe deplin convins că (când relațiile fenomenelor chimice majore au fost deja studiate) dezvoltarea viitoare a chimiei depinde mai mult de studiul reacțiilor chimice care se desfășoară slab, a căror limită caracteristică sunt soluțiile, iar studiul lor va afecta soarta întregii chimie.
Este de înțeles în următoarea circumstanță: rezultatul direcției moderne a chimiei este oarecum legat de ideea atomistă a structurii materiei, de legea raporturilor multiple și a constanței compoziției, dar aceste legi nu sunt aici. aplicabil. În formarea soluțiilor uneia dintre substanțele implicate aici, și anume solventul, se poate adăuga sau scădea întotdeauna la un tot omogen, dar este evident că aici nu sunt aplicabile nici legea constanței, nici legea raporturilor multiple și, prin urmare , , avem aici cel puțin o latură chimică explicită a subiectului (din cele două se obține una, omogenă, deci se produce un act de combinare chimică), dar nesupusă acestor două legi: constanța compoziției și raporturile multiple, care reprezintă punctul de plecare. Studiul soluțiilor trebuie schimbat sau îmbunătățit într-o direcție diferită, pentru că dacă există fapte indubitabile ale constanței compoziției și raporturilor multiple, atunci, pe de altă parte, apar, la fiecare pas, fenomene în care aceste legi sunt inaplicabile. , unde cealaltă latură a subiectului este infirmată.* Dar vom vedea că există o lume [conexiune]. Cred că răspândirea studiului soluțiilor va duce la multe îmbunătățiri și părți generale ale chimiei.
Mărind pe soluții, vreau să spun că măcar unii dintre voi veți găsi timpul și oportunitatea de a acorda acestui subiect o parte din timp, mai ales că acest subiect este la îndemâna tuturor, s-ar putea spune, cu mare ușurință.

Înainte de a intra în detalii și o descriere sistematică a soluțiilor și o prezentare a datelor istorice cu care

este necesar să facem cunoștință pentru a înțelege cele mai interesante și mai importante probleme, voi indica mai întâi acea metodă de judecată prin care este extrem de ușor de verificat că o forță specială acționează în formarea soluțiilor, nu mecanică, nu fizică, ci un tip special de substanță chimică, care se caracterizează prin Atragerea eterogenului la acțiune, tocmai o astfel de forță se manifestă de fapt în formarea soluțiilor. Acest lucru nu este imediat vizibil și nu este imediat complet de înțeles și, în esență, pare a fi contrar a ceea ce ne putem imagina la început, mai ales că uleiul dizolvă uleiul, mercurul dizolvă metalele, apa - săruri și substanțe asemănătoare sărurilor, ca și cum asemenea s-ar dizolva. ca. Este într-adevăr așa, dar totuși nu există nicio îndoială că în soluții există o forță de natură sau varietate chimică, care se manifestă între substanțe eterogene.
Modul în care puteți vedea acest lucru este din partea dinamică. Vorbesc de statică, dar dau dovezi dinamice pentru că este cea mai convingătoare; există și o sumă de dovezi statice și vom reveni la ele, dar cea mai puternică, mai clară, mai convingătoare și mai neîndoielnică dovadă, s-ar putea spune, este dovada pur dinamică și anume pentru că forța poate fi judecată în mișcări. Forța este tot ceea ce mișcarea produce, sau o modifică, sau direcția forței, sau modifică tensiunea mișcării. Prin urmare, în mișcare se poate obține conceptul de forță, iar întrebarea noastră este dacă există o juxtapunere mecanică sau o acțiune de varietate chimică în soluția rezultată.
Asemenea experimente dinamice, extrem de simple în acest sens, au fost făcute în principal de două persoane, respectiv Gay-Lussac și la începutul acestui secol de savantul englez Graham, căruia știința îi este datoare pentru alte [cercetări] importante, apoi aceste experimente. au fost repetate de mulți. Imaginează-ți condiții de temperatură constantă care vor rămâne [tot timpul]. Când întrebarea este considerată geometric sau în abstract, este ușor de spus: să presupunem o temperatură constantă; dar nu așa

este ușor să faci asta din experiență, când nu este vorba despre 50 de minute, ci despre zile și luni, este foarte greu să păstrezi temperatura și doar în cazuri deosebit de favorabile este o astfel de posibilitate.
În acest sens, catacombele sau beciurile pariziene sunt remarcabile din punct de vedere istoric, mai ales în Cartierul Latin; în observatorul din Paris există pivnițe sau catacombe celebre, care au fost folosite constant pentru multe experimente. Pentru a înțelege problema din această parte, observăm doar că Parisul este construit din piatră, care este săpată de jos, motiv pentru care s-au format goluri. Aceste catacombe sunt fortificate astfel încât eșecurile să nu se repete. Pe vremuri, clădirile din Paris erau făcute exclusiv din piatră extrasă de jos, motiv pentru care s-au format pivnițe, care apoi erau conectate într-un sistem de catacombe, iar în unele locuri, ca într-un observator, erau lăsate singure. . Aici sunt beciuri adânci și mergând mai adânc, după cum probabil știți din cursul de geologie și geografie

fizică, întâlnim mai întâi straturi care reprezintă o temperatură variabilă în funcție de influența soarelui, apoi trecem în straturi ale căror temperaturi sunt mai mici și mai puţin dependent de temperatură. [suprafaţă]. Dacă amplitudinea fluctuațiilor de temperatură în aer este de 20 sau 30 °, atunci la o adâncime de un arshin sau două scade, iar la o adâncime de 2 brazi este de 0 °, iar la o adâncime de 5 sau 6 brazi amplitudinea schimbările zilnice și lunare nu există, așa că temperatura aici depinde de temperatura nucleului pământului, deoarece [în afara] pământul încă se răcește, dedesubt este mai cald, iar creșterea temperaturii este foarte semnificativă odată cu adâncirea. În consecință, apare fenomenul temperaturii nucleului pământului și, ca urmare, nu există nicio modificare a temperaturii. Desigur, dacă ar exista curent de aer, atunci ar fi dificil să se obțină constanta temperaturii, dar acolo, de dragul acestor scopuri experimentale, a fost amenajată o barieră astfel încât să nu existe curent de aer.
În alte cazuri, când este necesară o temperatură constantă, se folosesc alte dispozitive; deci, exista o camera inconjurata de apa, cu dubla

pereti, astfel incat sa puteti regla temperatura apei si sa aveti o temperatura constanta. În aceste condiții de mai sus, este posibil să se obțină o temperatură constantă.
Acest lucru este foarte important pentru acel experiment extraordinar de simplu, pe care acum îl voi descrie și care arată clar chimia soluțiilor, pentru că numai în această condiție rezultatul experimentului va fi cu adevărat explicabil. Dacă, pe de altă parte, temperatura se schimbă, atunci în orice lichid, pe măsură ce temperatura se schimbă, este ușor de observat că are loc un curent sau fluxuri de apă urcă și coboară. Acest lucru este ușor de observat. Kraevich face acest lucru, de exemplu, astfel: el stropește o substanță colorantă pe suprafața unui lichid încălzit, de exemplu apă; Se formează picurături, care sunt vizibile într-un lichid transparent, iar dacă mișcarea este vizibilă, atunci aceasta se reflectă în picurăturile colorate rămase în spatele vopselei care cade. Dacă mișcarea depinde de o modificare a temperaturii, atunci se va complica fenomenul, în care este necesar ca întregul ^ rezultat să rămână, astfel încât toată mișcarea să apară din acțiunea forțelor aparținând corpurilor.
Să umplem un cilindru înalt cu apă, să coborâm pâlnia în acest cilindru până în jos și să turnăm o soluție saturată de sare de masă, care are o densitate destul de semnificativă și, prin urmare, va cădea pe fundul apei. Întrebarea va fi următoarea: dacă există o forță care produce soluții, atunci va avea loc pătrunderea în opusul gravitației. La urma urmei, gravitația face ca soluția să cadă la fund din cauza densității, iar dacă soluția este penetrarea mecanică, atunci nu există niciun motiv pentru ca un corp mai greu să se răspândească într-un mediu ușor; aici este problema principală. Și experiența arată că, dacă nu există nicio modificare a temperaturii, se produce totuși distribuția și, în final, se obține o soluție complet omogenă în întregul vas. Acest lucru nu poate fi altfel decât datorită faptului că există o atracție între apă și sare. Această masă de apă atrage sarea în sine. Dacă această atracție nu ar fi aici, cum s-ar ridica sarea și cum s-ar răspândi uniform în întreaga masă? Dar este vorba

pătrundere, acest act de influență este format dintr-o forță relativ slabă și, prin urmare, are loc lent.
Tot acest fenomen, numit difuzie, este latura dinamică a soluțiilor. Este interesant și poate avem nevoie de el în statică pentru a aplica chimia soluțiilor; pe lângă difuzie, din multe alte aspecte vedem chimia soluțiilor. Proprietatea principală, deja cunoscută de dvs., este saturația, adică limita conexiunii. Toată lumea știe ce este saturația și aici este deja clar că, la fel ca în cursul fenomenelor chimice, rezultatul fenomenului depinde de proprietățile corpului care acționează. În special, chimia soluțiilor la cunoașterea inițială este evidentă din cât de diferit se raportează perechile diferite de corpuri la fenomenul de dizolvare. În toate privințele, fiecare cuplu are o diferență particulară. Mă voi opri asupra unei laturi deosebit de ușor perceptibile a subiectului: dacă dizolvarea ar fi pătrunderea mecanică a unei substanțe de către alta, atunci ar fi ca originea unei emulsii, care nu este o soluție, ci un amestec; laptele de migdale, de exemplu, contine ulei de migdale sub forma de boabe. La urma urmei, aceasta nu este o soluție, toată lumea vede că aceasta este o distribuție fizico-chimică complet diferită a materiei.
În soluție, dacă ar prezenta aceleași proprietăți, ar fi evident că densitatea și sp. greutatea ar depinde doar de următoarele trei date: de densitatea lichidului de dizolvare, de densitate și sp. greutatea corpului dizolvat și proporția relativă a ambelor. Dacă notăm cu d densitatea apei, cu D densitatea corpului dizolvat și cu p proporția în soluție a corpului dizolvat, atunci, în consecință, proporția de apă = 100 - p, și sp. greutatea soluţiei ar fi determinată într-un mod simplu. Dacă ar fi penetrare mecanică, atunci nu ar exista compresie, pătrunderea ar duce la o comparație a solutului și solventului. Volumul este invers proporțional cu densitatea; în consecință, volumul [soluției ar fi egal cu volumul] de apă = -~, [egal cu] volumul corpului dizolvat.
Aceasta ar fi suma volumelor solventului și corpului dizolvat, care

paradisul ar fi egal cu volumul soluției rezultate. Dacă nu ar exista compresie, atunci volumul soluției ar fi egal cu greutatea sa împărțită la bătăi. greutatea soluției. Prin urmare, aceste trei date ar fi suficiente: densitatea solventului, densitatea corpului solubil și proporția relativă a ambelor, pentru a cunoaște sp. greutatea soluției. Acest lucru nu se întâmplă niciodată, nici o singură soluție bine studiată în totalitatea datelor sale nu reprezintă aceasta, adică aici ia parte o forță specială, care nu este altceva decât o forță chimică; ea este cea care modifică oudul. greutate și o face de obicei mult mai mare. Dacă, după cum se poate spune a priori, există o atracție, atunci există o contracție, motiv pentru care ud. greutatea este mai mare, dar compresia nu are loc întotdeauna și, uneori, are loc expansiunea.

PRELEGA VII

Deoarece, desigur, aveți informații generale despre soluții, nu vi le voi oferi și voi trece direct la metodele de studiere a soluțiilor, dintre care voi alege una. Dar în prealabil consider că nu este de prisos să spun ce este o soluție.
Deși definițiile în știință au o importanță puțin esențială, ele au fost făcute anterior mult mai des și mai abil decât în prezent și decât ar trebui să facem pentru a înțelege problema, cu toate acestea,

definirea soluțiilor la momentul actual, cu informații științifice moderne despre natura soluțiilor, pare a fi o chestiune necesară pentru a nu le amesteca cu alte relații sau compoziții chimice apropiate și învecinate. Soluțiile se numesc în primul rând lichide. Dacă aceeași substanță, dacă aceeași sumă de substanțe care formează soluții, se află în stare solidă sau de vapori, nimeni nu va numi acest compus soluție [23]. Soluțiile sunt lichide, iar dacă trec în întregime în stare de vapori, atunci se numesc anumiți compuși chimici [24]. Deci, de exemplu, unele soluții de clorhidric, azot și alți [acizi] trec în abur, adică sunt distilate; Adevărat, se descompun în proces, dar se descompun în același mod ca, de exemplu, amoniacul sau acidul sulfuric, deoarece se recombină în receptor. În același mod, soluțiile care trec în stare solidă în întregime fără a elibera gheața de la sine nu se numesc soluții, ci constituie de fapt anumiți compuși chimici. Destul pentru asta! să menționăm compușii cu apă de cristalizare, dintre care mulți, de exemplu, sarea lui Glauber, alaun 20 D. I Mendeleev

etc., sunt capabile să se topească, ceea ce se numește topire în apa de cristalizare. Dar, deoarece compușii cu apă de cristalizare sunt compuși definiți, este evident că un astfel de corp topit nu va fi o soluție, ci starea lichidă a unui compus chimic definit.

Dacă luăm orice soluție, să zicem, apă, fie alcool sau benzen, și începem să se răcească, atunci ceea ce se observă în multe alte cazuri este că temperatura de cristalizare a lichidului a scăzut. La 0°, soluțiile apoase nu se mai solidifică; se solidifică doar la o temperatură mai scăzută, la fel ca aliajele, de exemplu, argintul cu plumb, se solidifică la temperaturi mai mici decât plumbul sau argintul singur, adică punctul de topire pentru soluții nu este mediu sau intermediar între punctele de topire ale corpului solubil iar solventul , iar unele mai mici, în plus, dacă soluția este slabă, adică este multă apă, atunci eliberează cristale de gheață [25].

În plus, când analizez dinamica soluțiilor, voi atinge întreaga importanță a acestui fenomen, nu numai pentru determinarea naturii rasterelor, ci chiar și pentru determinarea greutății parțiale. Studiile lui Rudorf și Raoult au indicat o dependență directă a temperaturilor eliberării gheții din soluții nu numai de conținutul substanței dizolvate, ci și de greutățile parțiale ale corpurilor din soluție. Revenind la fapte comune în natură, să ne amintim că apa de mare, atunci când se solidifică, produce gheață proaspătă; munții plutitori sunt, de asemenea, compuși din gheață proaspătă; într-un moment în care gheața se formează în cantități mari în apa de mare și în țările polare, atunci temperatura acestei ape este sub 0 °, datorită conținutului de sare comună. Dacă creștem conținutul de sare de masă, temperatura va scădea, dar dacă creștem conținutul de sare din ce în ce mai mult, [și] acest lucru se poate face și prin rece, scoțând gheața, atunci vom ajunge, de exemplu, în sarea de masă, ceea ce se formează legătura cu apa de cristalizare. Sarea combină 1 parte cu 2 părți de apă. Dar aceasta nu este o legătură certă* care

trece in stare lichida si solida, in stare topita se descompune. Dar ideea este că, dacă după aceasta ajungem la o soluție de sare comună, nu în condiții obișnuite, ci la rece, și anume la -23 ° Celsius, vom

obține o anumită soluție de sare comună, solidificându-se în întregime și directă. observațiile mi-au arătat că în acest caz se formează un anumit compus chimic și că trece complet în stare solidă și lichidă. Dacă luăm o soluție concentrată de sare de masă, a cărei concentrație este acum exprimată prin formula NaC110H2O, răciți-o la -23 °, apoi lăsați-o să se topească, apoi puterea sa în formă topită și în formă solidă va fi aceeași, adică. corpul trece în întregime dintr-o stare în alta. În mod similar, Guthrie și alții au arătat că în alte cazuri se formează soluții similare, care au un anumit conținut de substanțe. Pentru sarea de masă, acesta nu este altceva decât un compus chimic specific care conține NaCl 10H20, nimic mai mult decât un compus chimic specific în stare topită, dar în același timp o soluție.
Abia cand da criohidrat, abia atunci nu va fi o solutie dupa nomenclatorul care se tine acum. De aceea mă opresc asupra acestor aspecte, astfel încât să se vadă clar câte tranziții clare apar între soluții adevărate și compuși chimici reali, definiți, pentru că ideea principală pe care vreau să o insuflez este că soluțiile nu sunt corpuri compuse mecanic. , dar compuși chimici adevărați. Deci, soluțiile sunt în primul rând lichide, nu gaze, nu vapori, ci lichide. Dar aceasta determină doar o parte a problemei. Soluțiile sunt lichide în care cel puțin una (și uneori două sau mai multe) dintre substanțele constitutive este lichidă atunci când se formează soluția. Aceasta este o circumstanță foarte importantă Dacă spunem, de exemplu, sodiul și potasiul ambele sunt corpuri solide la temperatura obișnuită, dar totuși se topesc la temperatură; ei bine, acolo sunt 60-70°C, dar formează un aliaj care este lichid la 20* obișnuiți

temperatura. Nu se poate spune că un asemenea aliaj este o soluție de sodiu în potasiu, deoarece nici potasiul, nici sodiul nu constituie un lichid la acea temperatură și, prin urmare, se îndepărtează și această categorie de corpuri. din conceptul de soluţii.
Cazuri similare apar la fiecare pas și toată lumea știe că anumite aliaje, de exemplu, cele care conțin antimoniu, bismut, staniu, plumb, zinc (metale se topesc relativ greu la 200-300°), dau multe aliaje, așa-numitele fuzibile, care la 100° devin lichide, și există chiar aliaje de Rose și altele, care sunt lichide la 70-80°. Aici fenomenul este de același fel ca și în cazul potasiului și sodiului și acesta este un caz foarte complicat de formare a unei substanțe complexe, dar cu toate acestea nimeni nu numește aceste aliaje soluții, deoarece starea naturală a soluțiilor este lichidă, nu solidă. Dimpotrivă, sodiul dizolvat în mercur, sau argintul în mercur, cu un conținut scăzut de metal, este un lichid ca mercurul și toată lumea îl va numi soluție, în timp ce sodiul cu același mercur este capabil să formeze un corp solid; dacă conținutul de sodiu este de aproximativ 4°/0, atunci se va obține un corp solid și nimeni nu va numi această substanță soluție.
Deci, soluțiile sunt lichide formate din astfel de substanțe, dintre care cel puțin una este un lichid în sine, și se poate adăuga o cantitate nedefinit de mare din acest corp lichid și, atâta timp cât nu există saturație, apoi scădeți; se numeste solvent. După adăugarea oricărei cantități de solvent, în mod natural, de la sine, cu mai mult sau mai puțină rapiditate, se instalează uniformitatea perfectă. Dacă luăm orice soluție, saturată sau nu, atunci există întotdeauna posibilitatea de a adăuga un solvent la ea; .de exemplu, apa poate fi

adăugată întotdeauna la o soluție apoasă, iar aceasta caracterizează soluțiile ca fiind cazuri de compuși chimici nedeterminați.
Compușii chimici nedeterminați constituie o apariție [frecventă], [printre] toți compușii chimici găsiți în natură. Această clasă de compuși chimici îi aparțin, pe lângă soluții, o întreagă sumă de alții, la fel de importanți și la fel de des întâlniți la noi. viziune asupra fenomenelor sau a relaţiilor.

Astfel, de exemplu, scoarța terestră solidă este compusă din compuși de siliciu, în care, dacă îi analizăm direct, nu există proporții chimice definite caracteristice anumitor compuși chimici. În rocile solide există întotdeauna impurități izomorfe, de exemplu, o parte de potasiu, o parte de sodiu, o parte de alumină, o parte de oxid de fier și toate în proporții nedefinite, adică cu o modificare a raportului de greutate, astfel încât un compus chimic nedefinit este aici. Este suficient să amintim aliajele, care, după cum știe toată lumea, reprezintă cazul obișnuit de folosire a metalului în practică, deoarece practica nu poate folosi metale pure, nu numai pentru că extragerea lor este foarte dificilă, ci și pentru că proprietățile lor nu sunt potrivite pentru aplicații practice. . Deci, cuprul în sine este moale și se pătește rapid în aer, prin urmare se folosește aliajul său cu staniu sau zinc, care este, de asemenea, un compus chimic nedefinit; astfel de cazuri apar la fiecare pas.
Trec acum la adevăratele relații chimice definite. Dacă aliezi staniu și cupru și le faci să se răcească, ele sunt aranjate în straturi și emit întotdeauna într-un aliaj mai mult sau mai puțin anume de staniu și cupru, iar în unele cazuri se cristalizează foarte bine și sunt substanțe cu anumite [anumite] proprietăți, ca au arătat cercetările unui american.Gătiţi peste aliaje care conţin zinc. Deci soluțiile sunt un caz de compuși chimici nedeterminați și, dacă luăm în considerare acest caz de compuși chimici nedeterminați, vom avea în vedere, s-ar putea spune, nu o latură individuală, ci un set de caracteristici ale unei clase de compuși numite compuși chimici nedeterminați. .
Importanța lor în sensul relațiilor chimice este clară. Soluțiile apar cu ușurință, apar la fiecare pas și, între timp, nu se supun cerințelor de bază ale compoziției atomice care caracterizează anumiți compuși chimici și unde este clar cum se formează o nouă particulă din două corpuri cu proprietăți noi și relații noi. Aici este necesar

un lucru: fie să schimbe reprezentarea atomică, fie într-un fel sau altul să înțelegi motivul posibilității existenței unor compuși chimici nedeterminați lângă anumiți compuși chimici. Aici tranziția este graduală.
Am menționat anumiți compuși chimici și le-am indicat intenționat tocmai pentru a sublinia că legile care determină originea anumitor compuși chimici și a celor nedeterminați sunt într-adevăr aceleași și, în esență, nu se poate vedea o diferență fundamentală adevărată aici. Dacă soluțiile pot fi definite ca amestecuri mecanice, doar pentru că generalizările nu sunt larg răspândite, informațiile despre compuși chimici nedeterminați, deși, trebuie să ne gândim, vor fi diseminate foarte curând. Voi spune mai târziu cum să fac aceste generalizări, dar mai întâi voi termina definiția soluțiilor.

Deci, o soluție este un lichid care conține un anumit lichid, care poate fi adăugat în orice cantitate la soluție fără a perturba omogenitatea acesteia, iar dacă soluția este diluată, atunci se produce uniform, de la sine, datorită acelor forțe chimice care determină soluţie. Aici, deci, este implicată forța de difuzie, care constituie procesul clar al soluțiilor chimice. Din ce parte pot fi studiate soluții? Voi vorbi doar despre soluții, fără a atinge alte compuși nedefiniti; este mai bine să cunoști puțin, dar concentrat, decât să te repezi în larg și să cunoști doar aspectele generale ale subiectului. Cum pot fi studiate soluțiile, din ce părți? – Ca orice compus chimic: din partea static și dinamic. Aici distincția este destul de clară și poate fi utilă în alte cazuri de compuși chimici. Studiul staticii va fi tocmai cel in care solutia este luata ca formata: nu cazul formarii sau descompunerii acesteia, nu cazul unei transformari chimice in ea, ci cazul in care ramane ceea ce a fost. Studiul dinamicii unei soluții va fi unul în care soluția fie se formează, fie se descompune.
Voi aminti câteva departamente de studiu, ca să fie mai clar care este treaba. Eliberarea de căldură în timpul formării soluțiilor este nimic

altele decât observarea cantității de căldură degajată, care se dezvoltă în momentul formării soluției; deci este partea dinamică. În mod similar, saturația soluțiilor, studiul solubilității, adică greutatea unei substanțe necesare pentru saturare, este, desigur, o latură dinamică, deoarece dacă luăm soluții saturate și nesaturate, nu va exista nicio diferență externă. Diferența poate fi observată atunci când adăugăm o substanță dizolvată și observăm unde va intra în soluție și unde nu va ajunge, prin urmare, este evident că saturația aparține laturii dinamice; în același mod, cristalizarea, vaporizarea aparțin laturii dinamice. La urma urmei, sarea nu are vapori, dar apa are, iar studiul modificărilor presiunii vaporilor, la fel ca temperatura formării gheții în soluții, aparține laturii dinamice, ca multe altele.
Partea statică a soluțiilor va fi clară și din definiția bătăilor. greutatea, indicele de refracție, raportul dintre capacitatea de rotație optică a soluțiilor de zahăr și, în general, relația cu proprietățile soluțiilor acelor substanțe care le formează și constituie latura statică a obiectelor. Dar static în sens chimic nu este imobilitate în adevăratul sens, ci doar static relativ, adică absența schimbării chimice.
În continuare, voi prezenta în câteva [cuvinte] câteva informații din statica soluțiilor. Dar dacă începem să distribuim și să descompunăm toate proprietățile soluțiilor, atunci putem spune că în această generalitate vom pierde firul înțelegerii, prin urmare mă voi limita la o singură latură a înțelegerii, care este cea mai accesibilă și cea mai accesibilă. dezvoltat, și are, de asemenea, o mare semnificație practică, iar în sens teoretic reprezintă cea mai investigată latură a subiectului, și anume, schimbarea densității sau a ritmului. greutatea soluției, în funcție de raporturile din compoziție și proporțiile care există aici.
Dar dacă mă opresc asupra acestui subiect, nu este deloc pentru că acest subiect poate epuiza întreaga natură a soluțiilor. Nu există nicio îndoială că studiul oricărui

un obiect poate fi numit cumva complet și perfect doar atunci când este considerat din diverse laturi, adică atunci când dau diverse date dinamice și statice, deci, având în vedere ritmul. ponderea soluțiilor, voi trece, cât mai des posibil, la celelalte părți ale soluțiilor, adică voi arăta că în studiul științelor naturale [manifestează, și anume, că toate relațiile și proprietățile sunt în legătură reciprocă și nu în dezbinare, care în oameni se întâlnește uneori. În natură, natura fenomenelor este mult mai integrală și mai consecventă, iar legătura tuturor relațiilor, statice și dinamice, este destul de clară, astfel încât studiul unei părți duce la rezolvarea altor părți.
Dar, din moment ce am în vedere faptul că studiul soluțiilor este convenabil, că poate fi efectuat în multe cazuri chiar și fără ajutorul unui laborator și al unor instituții chimice mari, mă voi opri aici, deși în câteva cuvinte, asupra metoda subiectului, adică asupra metodelor de observație, astfel încât, cu informațiile disponibile din fizică și cu acele exerciții de fizică pe care le faceți, să fie posibil ca fiecare persoană să adauge la stocul de date necesare pentru studiul subiectului, o colecție de observații noi, deoarece aici, așa cum se va vedea din prezentarea următoare, la fiecare pas va exista o masă de astfel de întrebări, a căror rezolvare necesită o serie de observații care necesită acuratețe, atenție, dar nu orice instrumente scumpe, dispozitive scumpe, astfel încât toată lumea să poată face observații de acest fel, după ce a cheltuit cea mai mică sumă pe aparate. 10-15 ruble sunt suficiente pentru a cumpăra cântare cu care puteți determina ritmul. greutatea cu acuratețea necesară pentru a aborda unele dintre problemele care rămân nerezolvate deoarece nu au fost colectate suficiente date. De aceea vreau să spun despre metodele de observare că oud. greutatea este considerată cea mai simplă lucrare observată de un top, astfel încât acest fenomen este de obicei considerat atât de neînsemnat încât nu este necesar să se ia în considerare cu atenție colectarea de date de acest fel și, între timp, nu este

deci, și din această cauză, o masă de observații, deja făcute, dar insuficient furnizate în timpul producției și cel puțin în timpul experimentelor, a dispărut; de aceea, ma voi concentra pe metode, si voi alege doar doua metode pentru determinarea ud. cântare.
Nu voi intra în detaliile pe care le știți din fizică. Astfel, de exemplu, faptul că vârfurile hidrometrului sunt inexacte, deoarece există atracție capilară în apropierea gâtului și provoacă atracție inegală în diferite compoziții de lichid, astfel încât un hidrometru, care arată perfect într-un fel de lichid, nu arată bine în alta, deci hidrometrul atribuit soluțiilor de acid clorhidric nu va fi potrivit pentru soluții de zahăr și invers, deoarece capilaritatea nu este aceeași; pe langa asta, este aproape extrem de greu sa mentineti temperatura in hidrometru.
Există două metode aici, și anume: metoda vaselor, sau sticlelor, și metoda hidrostatică. În esență, nu se poate opri aici, caracterizez doar acele date care trebuie luate în considerare atunci când studiem densitatea soluțiilor. Nu contează dacă un vas cu gât îngust sau un balon, totuși, este nevoie de o corecție în metoda hidrostatică: pe de o parte, avem un volum exterior, pe de altă parte, unul intern, deși, în orice caz, vorbim de un anumit volum de lichid, într-un caz , umplere directă, iar în celălalt deplasat, și deoarece pierderea în

greutate este egală cu [greutatea lichidului deplasat, atunci, prin urmare, este o corecție. întotdeauna observată în definiţia hidrostatică. În consecință, plutitorul sau vasul reprezintă în orice caz un anumit volum până la o anumită limită, până la care este umplut cu lichidul testat. Prin urmare, este necesar să se cunoască acest volum nu numai la o anumită temperatură, ci și la diferite alte temperaturi la care determinarea sp. greutate. Această temperatură este unul dintre punctele importante, foarte des omise, iar datele trebuie aruncate din aceasta, deoarece nu există nici suficiente indicații de temperatură, nici suficiente precauții în luarea în considerare a temperaturilor. Dacă vasul sau plutitorul este de sticlă, atunci putem spune

că avem de-a face cu o expansiune cubică a sticlei, binecunoscută din observațiile reale. Dar sticla prezintă coeficienți de dilatare diferiți, în special sticla cristalină care conține plumb și sticla de potasiu prezintă o diferență destul de semnificativă (de aproape 1-^- ori) în coeficientul de dilatare. Prin urmare, este nevoie de un lucru: fie să cunoașteți tipul de sticlă din care este fabricat vasul sau plutitorul, adică trebuie să cunoașteți proprietățile fizice, analiza acestei sticlă, fie ce determină coeficientul de dilatare al acestui sticla sau navă. Acest lucru este relativ ușor de realizat în flacoane, dacă flaconul are un volum semnificativ, dacă este posibil să cântăriți mercurul în cantități mari, dar, totuși, mercurul poate fi cântărit și pe părți. Deci, merită să umpleți balonul cu mercur la 0 ° față de linie, cântăriți cantitatea de mercur și apoi încălziți-l la o temperatură obișnuită sau peste obișnuit, până la acele limite de temperatură în care vor fi determinate bătăile. greutate.
Deoarece se cunoaște coeficientul de dilatare al mercurului, deci densitatea va fi cunoscută la diferite temperaturi, este ușor să deducem coeficientul de dilatare al vasului dintr-o formulă din fizică, așa că nu mă voi opri asupra acestui lucru, ci menționez precauțiile care trebuie trebuie avut în vedere aici, și anume, dacă vasul sau Alakon reprezintă pereți subțiri, atunci volumul său se extinde de la umplerea cu mercur, iar dacă fundul său este curbat, ca un balon cu gât alungit, atunci când este umplut cu mercur, volumul se modifică. foarte semnificativ și vă puteți asigura cu ușurință că valoarea acesteia este foarte semnificativă, astfel încât în astfel de condiții este incomod de determinat. Iată ce trebuie să faceți: deoarece schimbarea formei are loc de la presiunea coloanei de mercur care umple vasul, este necesar doar să scufundați sticla într-un alt vas cu mercur, iar apoi înălțimea aceleiași coloane de mercur va fi adăugat la presiunea atmosferică din exterior, iar fundul nu se va îndrepta.
Voi mai mentiona ca este foarte bine cunoscut coeficientul de dilatare al apei, astfel incat apa poate fi folosita pentru a determina

corectarea coeficientului cubic de dilatare a sticlei. În același timp, voi indica doar ca indiciu că este ușor într-un instrument cu gâtul îngust, așa cum se întâmplă la picnometrele de orice fel, să se observe temperatura la care volumul care încape în sticlă va fi cel mai mic, și să determine chiar acest volum; atunci este încă ușor de observat la ce temperatură volumul de apă care apare în sticlă este egal cu volumul

aparent pe care apa îl ocupă la 0 °: trebuie doar să observi poziția meniscului de apă la 0 °, apoi să se încălzească ; volumul va scădea, dar cel mai mic nu va fi la 4 ° (temperatura cu cea mai mare densitate a apei), ci la o temperatură puțin mai mare - aproximativ 6 sau 7 °, deoarece densitatea apei crește atunci când este încălzită la 4 °, și de aceea volumul său scade mai repede decât crește volumul vasului. Continuând încălzirea, vom găsi temperatura la care volumul de apă va fi egal cu volumul ocupat de apă la 0 ° i. Aceste date sunt complet suficiente pentru a găsi coeficientul de dilatare al sticlei. Dar întrucât acest coeficient se modifică cu temperatura, atunci numai dacă este vorba de determinarea modificării a patra zecimală, ne putem limita la aceste date pentru a găsi coeficientul de dilatare al sticlei din care este făcută fiola.

În ceea ce privește cântărirea hidrostatică, trebuie să aflați coeficientul de modificare a capacității topitorii, care este scufundată mai întâi în apă și apoi într-o soluție. În acest sens, cel mai simplu mod de a determina coeficientul de dilatare al sticlei este cântărirea plutitorului în apă la diferite temperaturi. Este suficient să aveți aceste numere obținute prin cântărire în ordine, având un tabel al expansiunii apei, pentru a afla coeficientul de dilatare sau modificarea volumului la diferite temperaturi și, pentru a face toate aceste tranziții, trebuie să vă amintiți încă o formulă elementară, și anume cea despre care a trebuit să vorbesc și la care va trebui să P se întoarce constant și anume: - = v - greutatea împărțită la densitate este egală cu volumul. Prin urmare, dacă știm greutatea

float și pierderea în greutate a plutitorului în apă, atunci această pierdere va corespunde greutății unui volum egal de apă și din tabelele care concluzionează bătăi. greutatea apei la diferite temperaturi, se va putea afla volumul corespunzător acestei greutăți. Voi atinge partea practică a subiectului pentru a începe data viitoare partea teoretică a subiectului.

Așadar, primul lucru de făcut este să studiezi volumul vasului sau al plutitorului și schimbarea acestuia cu temperatura; a doua este să studiezi în prealabil, acest lucru trebuie reținut fără greș, trebuie să-ți studiezi întotdeauna cântarele și greutățile, deoarece o eroare în greutăți poate părea o eroare umană și, ca urmare a acestui fapt, se fac adesea erori mari, deoarece greutățile nu sunt comparate; apoi termometre, pentru că orice indicație de bătăi. greutate, trebuie să știți [căreia] temperatură a apei sau a lichidului [este atribuită]. De obicei se acceptă să se scrie două temperaturi sub formă de fracție: - p-; /' = temperatura lichidului și f = temperatura apei la care se referă 10°

bate greutate. De exemplu, o astfel de greutate înseamnă că lichidul la 10° este legat de apa la 4°; această atitudine corectă nu se face adesea în studii, atunci studiul se pierde, pentru că nu poate contribui cu nimic [de încredere]. Este evident că observația trebuie făcută foarte clar și hotărât; trebuie studiat termometrul, iar apoi trebuie avută în vedere o altă latură, din cauza căreia se pierd multe observații și anume: este necesar să se facă o corecție pentru cântărirea în aer, se poate face după terminarea observației, dacă se acceptă numai următoarea observaţie. Greutatea unei măsuri cubice de aer se modifică, după cum știți, cu temperatura, presiunea și conținutul de umiditate, dar se modifică doar treptat, astfel încât pe

parcursul unei zile, în condiții normale, schimbarea sa va fi relativ mică și trebuie făcută astfel încât toate datele, necesare pentru ud. greutăţile se făceau una după alta.
Apoi, când se face acest lucru, va fi posibil să obțineți oud. greutate corectată pentru cântărirea în aer, neștiind deloc adevărata densitate a aerului care era în caz, deoarece

în condiții normale, densitatea aerului se modifică puțin și, prin urmare, se poate introduce o oarecare corecție medie în calcul. Numătorul va include greutatea lichidului, iar numitorul va fi greutatea sau volumul apei și, deoarece soluția are o densitate relativ apropiată de apă, atunci, prin urmare, dacă corecția pentru cântărirea în aer afectează numărătorul, atunci aceeași corecție pentru numitor și întreaga corecție va fi nesemnificativă. Altfel este dacă, la cântărirea unei soluții, aerul este de aceeași densitate, iar la cântărirea apei, alta, atunci corectarea va fi semnificativă și atunci nici măcar o a treia zecimală nu poate fi garantată. Dacă ambele cântăriri se succed în scurt timp, corecția va fi extrem de ușor de aplicat atunci când este necesară precizia bătăilor. ponderi în a patra zecimală: de exemplu, 0,9993 cu o precizie de -|-0,0001 și -0,0001. Dar dacă se cere precizie în a cincea zecimală, atunci este necesar să se facă o modificare, s-ar putea spune, la fiecare cântărire și este necesar să se respecte temperatura, presiunea barometrică și chiar gradul de umiditate.

PRELEGERE VSH
Venind la expunerea acelei laturi a istoriei solutiilor, care este esentiala, la cunoscuta actiunea chimica a corpurilor in solutie, investigata prin studierea batailor. ponderile soluțiilor, consider că este necesar să comunic mai întâi două aspecte ale subiectului și anume: o demonstrație grosieră, ca să spunem așa, că chimia are într-adevăr loc în formarea soluțiilor (acest lucru se poate dovedi cu ajutorul unor greutăți specifice) , și, pe de altă parte, să se familiarizeze cu istoria acelor opinii cu ajutorul cărora au încercat să generalizeze și să înțeleagă sau să înțeleagă acest subiect. Se poate observa cu ușurință că chimia operează în formarea soluțiilor, din acele exemple care există deja în cantitate suficientă, iar când, spre deosebire de amestecarea mecanică, adăugarea unei substanțe mai ușoare nu reduce sp. greutatea soluției, dar o crește.
De fapt, dacă soluțiile ar fi o amestecare mecanică, acest lucru nu ar putea fi și chiar dacă ne imaginăm că există două tipuri de molecule, le comparăm cu două tipuri de boabe, de exemplu, mazărea și secară, amestecăm aceste două tipuri. de molecule sau boabe, atunci volumul amestecului, evident, nu va fi egal cu suma volumelor substanțelor active, deoarece, imaginându-ne moleculele ca fiind sferice, suntem capabili să potrivim un număr cunoscut de bile într-un anumit număr. volum; raportul dintre volumul bilelor și volumul golurilor este același, indiferent de diametrele bilelor. Dacă bile cu un volum mai mic ar fi atașate la bile cu un anumit volum, atunci boabe sau bile mai mici s-ar potrivi în golul bilelor mari

într-o manieră cunoscută, iar apoi reducerea volumelor poate fi ușor demonstrată. Dar poate fi relativ extrem de mic, mai ales dacă comparăm moleculele unui corp solubil și ale unui solvent; și ne putem face o idee despre raportul dintre volumele de apă și molecule de solut, deoarece este necesar doar să împărțim greutatea parțială (și se știe) la bătăi. greutatea substanței și, prin urmare, ar trebui să fie astfel încât, dacă volumul moleculelor de substanță dizolvată a fost mai mare decât volumul solventului, atunci nu ar trebui să existe o contracție, dar se întâmplă.

În consecință, reprezentarea mecanică, chiar și în varianta care este prezentată acum, nu poate satisface, acest lucru este deosebit de izbitor în acele exemple în care adăugarea unei substanțe mai ușoare are ca rezultat un volum mai mic, sau bătăi. greutate mai mare. Astfel, în ultimii ani [a devenit] cunoscut următorul fenomen: dacă luăm acid sulfuric normal și adăugăm puțină apă (apa este mult mai ușoară, greutatea specifică a acidului sulfuric este 1,84, iar apa este 1), atunci ar trebui să ne așteptăm la un scăderea sp. greutate / dar nu există o scădere, ci o creștere, dar [se observă] numai înainte de adăugarea anumitor procente de apă, și anume aproximativ 2y ° / 0 apă, și atunci nu avem o scădere, ci o creștere a sp . greutate.

Ceea ce este în joc aici se vede cu ușurință. Dacă se evaporă o soluție apoasă de acid sulfuric, așa cum se face în fabrică, atunci nu se obține un monohidrat, adică nu un acid sulfuric omogen din compoziția H_2SO_4, dar care conține 2y ° / 0 apă. Nu mai poate fi îngroșat, adică restul masei de acid sulfuric atrage apa și o reține; dacă un astfel de acid este distilat, atunci se descompune în timpul distilării, la fel ca amoniacul etc. Trece în particule separate de anhidridă și apă; dar acest fenomen are forma de distilare, pentru că în retortă în sine are loc o descompunere în anhidridă și apă, în receptor sunt din nou combinate și se obține un acid din compoziția originală. Prin urmare, monohidratul nu poate fi obținut prin această metodă. Marignac a cercetat această problemă și iată ce a găsit. El a preparat artificial monohidrat pur; Este ușor de gătit

trebuie doar să luați acid sulfuric puternic și „adăugați treptat anhidridă sulfuric la acesta, analizați acidul, determinând conținutul întregii anhidride sulfurice din acesta și opriți când creșterea atinge ceea ce decurge din compoziția monohidratului; se dovedește că acesta este într-adevăr acid sulfuric omogen [și] este o substanță cu proprietăți foarte diferite decât acel acid puternic, care anterior era considerat un monohidrat.

De fapt, acidul sulfuric, care se obține prin condensare, nu îngheață în nicio răceală artificială, chiar și la o temperatură de -80 ° C, și trece în vapori la o temperatură de 320 °. Aceste proprietăți sunt suficiente pentru a o distinge de monohidrat; aproximativ -15° se transformă deja într-un solid, topindu-se la -|-10°; în consecință, acest monohidrat se cristalizează foarte ușor și, atunci când este încălzit chiar și puțin peste temperatura obișnuită, se descompune, eliberând o anhidridă, adică acid sulfuric anhidru. Înainte de Mirignac, ei nu aveau acest monohidrat în forma sa pură; și s-a dovedit mai târziu că (voi vorbi mai mult despre acid sulfuric, vor fi detalii istorice) acest „monohidrat are și oud. greutatea este mai mică decât acidul sulfuric care se obține prin condensare. Într-adevăr, monohidratul are la 15 ° sp. zes= 1,837, cu un continut de 98°/0

monohidrat la 15° [sp. greutate] = 1,841, adică adăugarea primelor porțiuni de apă nu reduce sp. greutate, dar crește; iar acest lucru devine clar din faptul că în monohidratul lui Marignac nu există nicio legătură între moleculele anhidridei sulfurice și apă, care este prezentă în monohidratul obișnuit. Aceasta din urmă este evident cea mai puternică și, în consecință, între moleculele care formează soluția, există cea mai mare atracție chimică. În mod clar, chimia joacă un rol aici. Trebuie adăugat că în monohidrat există o parte din molecula de anhidridă [(SO_3) liberă și, parcă, dizolvată în acest hidrat simplu (H_2SO_4). În consecință (și acest lucru este foarte important), în soluție există particule de diferite, s-ar putea spune, fel și ordine de combinație.

Deci, vedem aici că adăugarea unei brichete nu scade, ci mărește bătaia. greutate; același lucru se repetă în multe altele

În alte cazuri, și anume, de exemplu [în soluții de acid acetic] aleg încă un exemplu pentru a arăta cum acest fenomen este relativ general și cum a fost într-adevăr trecut cu vederea la început, pentru că există o idee grosieră despre soluții, prevenind astfel de apariții. Exact: ud. greutatea acidului acetic = 1,047, adică acid acetic de compoziție normală $C_2H_4O_2$. Dacă adăugați apă la el, atunci oud. greutatea nu scade și densitatea crește până când ajunge la conținutul de acid acetic 71 ° / 0, apoi se dovedește a bate. greutate 1,068, iar această compoziție corespunde conținutului unei particule de apă. Nu numai definiția compoziției, despre care se poate spune că este destul de clară, ci și ideea chimică a relației dintre acidul acetic și alți compuși chimici, dă naștere la ideea că trebuie să existe acizi precum acidul acetic.

Întrucât vreau din prima dată să stabilesc o idee complet clară în mintea ta că există chimie în soluție, mă voi opri cu acest exemplu. La urma urmei, toți compușii organici sunt în mod clar legați de hidrogenii carbonați. Hidrogenii carbonați, așa cum spunea Laurent, constituie prototipul din care sunt compuse cele mai complexe substanțe organice. Știți din cursul chimiei primitive și organice cum este posibil să se producă din hidrogeni carbonați prin procese relativ simple tot felul de substanțe organice cele mai complexe. În consecință, pentru o înțelegere clară a substanțelor organice, hidrogenii carbonați trebuie luați ca punct de plecare. Acum, dacă luăm carbonul hidrogen corespunzător acidului acetic, atunci vom fi în seria etanului, adică C_2H_v. Evident, avem de-a face aici cu fenomenul de substituție în formarea compușilor oxigenați, iar fenomenul de substituție în sine reprezintă în primul rând înlocuirea hidrogenului cu un reziduu apos. Se realizează atât de bine și de clar într-un mod atât de simplu și exprimă raportul dintre alcooli și hidrogeni carboni, încât se poate spune că nu este supus nici unei reflecții și îndoieli că există o substituție de acest fel.

Prin urmare, să ne imaginăm aceste serii de substituții care au loc în hidrogenul carbonic, aceste substituții succesive ale tuturor hidrogenilor cu un reziduu apos. Datorită posibilității existenței unor astfel de produse și datorită faptului că primele produse există ca

$C_2H_5(HO)$ și glicol $C_2H_4(HO)_2$, avem dreptul să continuăm această serie și să ne imaginăm că plasarea continuă mai departe, adică alte 4 unități H sunt înlocuite cu reziduuri de apă. Dar, în același timp, trebuie remarcat că cercetările directe, după cum știți din chimia organică, au arătat că înlocuirea lui H cu un reziduu apos nu are loc mai mult decât de numărul de ori câte atomi de carbon sunt conținute în particulă, adică. , 2 poate fi înlocuit în particulele de etan de H_2 cu reziduuri apoase, în timp ce alte produse de substituție nu există separat: se descompun cu formarea de anhidride. Deoarece există o grupare HO și hidrogen, atunci, desigur, apa se poate forma cu ușurință și, prin urmare, produsele de substituție ulterioare se descompun odată cu eliberarea de apă. În acești produși de substituție $C_2H_3(HO)_3$, $C_2H_2(HO)_4$, $C_2H(HO)$^ și $C_2(HO)_6$, poate fi reținută doar o astfel de cantitate de reziduuri de apă care să nu depășească numărul de atomi de carbon, [prin urmare] toate aceste produse se descompun, astfel încât să nu rămână mai mult de 2 reziduuri de apă. La ce fel de degradare ar trebui să se aștepte de la astfel de substanțe? Să luăm în considerare două cazuri. Din C_2H_3 (HO) 3 se obține H_2O și $C_2H_4O_2$; prin urmare, formula $C_2H_3(HO)_3$ corespunde hidratului de acid acetic. Astfel, un hidrat nu este altceva decât un produs de substituție care provine din etan prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu reziduuri de apă. Această explicație nu este artificială, ci pur aritmetică, bazată pe contracția ușoară care există atunci când acidul acetic este combinat cu apa. Într-un alt caz, în $C_2(HO)_6$, datorită faptului că doar 2 reziduuri de apă pot fi reținute de această grupare, acest ultim hidrat se va descompune, și astfel din 6 reziduuri de apă rămân 2, iar 4 formează 2 particule de apă. , și se obțin $C_2H_2O_4$ și $2H_2O$, iar aceasta corespunde hidratului de acid oxalic cristalin; acidul oxalic este greu de obținut în anhidru

stare, iar cristalele care conțin 2 particule de apă sunt izolate din soluții apoase. Formula C_2 (HO) 6 nu este altceva decât formula unui corp cristalin, iar dacă în acid acetic trebuie să batem. greutate pentru a vorbi despre existența unui anumit hidrat în el, apoi aici, în acid oxalic, putem avea hidratul în sine în stare liberă sub formă de corp cristalin.

Prin urmare, aici nu vedem doar că soluțiile sunt potrivite pentru anumiți compuși, dar că nu sunt altceva decât compuși asemănători celor cu apa de cristalizare, iar această combinație este chimică, deși slabă. Deci, la fel ca în acidul sulfuric într-un fel de idei sau concepte, și aici în alt tip de idei sau concepte, se dovedește din partea reală că adăugarea unei substanțe mai ușoare poate crește o bătaie mai ușoară. greutate în contrast cu ideea mecanică a unei soluții și, pe de altă parte, rezultă că astfel de fenomene sunt asociate cu chimia inerentă corpurilor în cauză. Prin urmare, începe să studiez oud. greutățile soluțiilor, indicăm modul [prin care] se poate începe rezolvarea problemei soluțiilor, și anume, chimia soluțiilor. Acesta nu a fost însă cazul atunci când se analizează soluții. Am menționat deja că strălucirea pe care o prezintă studiul anumitor compuși chimici și dominanța reprezentării atomice, atât de ușor de aplicat acestora, au eclipsat inițial tot interesul pe care îl prezintă soluțiile și a făcut necesară privirea soluțiilor ca pe un mecanism mecanic. compararea substanțelor care formează o soluție. În raport cu ud. greutate, aceasta a fost exprimată ca o sumă întreagă de concepte.

Cea mai drastică expresie a acestui gen de idei sunt studiile făcute în 1854 de Michel și Kraft. Nu au fost deloc în scopuri teoretice, ci doar pentru nevoi practice sau de fabrică, au studiat problema oud-ului. greutăți ale soluțiilor, deoarece în bătăi. greutatea soluțiilor determină cantitatea de solut și bate. greutatea se determină ușor cu un blat. Michel și Kraft au studiat soluții, dacă nu mă înșel, a 24 de corpuri în apă, 21

și a ajuns la o concluzie care, dacă ar fi adevărată, ar corespunde doar conceptului mecanic al soluțiilor și este evident că au ajuns la el, ghidându-se de acele idei despre soluții care predominau în acel moment, împotriva cărora vorbesc faptele de mai sus. destul de clar, și anume, asta scriu. Eu spun că scriu ce au făcut, pentru că memoriile lor sunt foarte scurte și nu există o descriere adevărată a lucrării, prin urmare, gradul relativ de acuratețe al tuturor studiilor lor nu a putut fi încă testat și verificat.

Au dizolvat aceeași substanță în diferite proporții în apă, întotdeauna în așa fel încât să ia un balon de un litru și să se pună o cantitate diferită de substanță într-un litru, adică au luat, de exemplu, sare de masă (câteva sute de grame).), s-a dizolvat într-o cantitate mică de apă și s-a adăugat apă astfel încât la 15 ° s-a format exact un litru de soluție, s-a determinat bătaia. greutatea soluției și cunoaște conținutul într-un litru de soluție al cantității de substanță dizolvată; apoi au făcut același lucru cu o soluție de o putere diferită, cu un conținut diferit de substanță dizolvată și au determinat din nou ritmul. greutate. Să numim această variabilă greutate specifică. Se dovedește a fi egală cu sQ-\-kr, unde $0 înseamnă ud. greutatea apei; k este un coeficient constant care caracterizează substanța, iar r denotă conținutul substanței; adică, aceasta înseamnă că [dacă] punem deoparte conținutul de sare pe litru de soluție pe abscisă, iar pe ordonate bate. greutate, obținem o curbă sub forma unei linii drepte, care exprimă densitatea și sp. greutate. De exemplu, un litru de apă conține 263,157 g sare de masă și bate. greutate apoi la 15 ° C = 1,171169, iar când conținutul de sare într-un litru a fost = 318,479 g, atunci sp. greutate = 1,207148, de unde în primul caz coeficientul k = 0,00065044, iar în al doilea 0,00065043, [i.e. e.] în ambele cazuri același sau constant [coeficient]. Ele dau, de asemenea, coeficienți pentru soluțiile altor săruri.

Nu mă extind asupra acestor date experimentale, deoarece definițiile lor nu sunt încă bine descrise și atunci concluzia lor principală este incorectă; este evident că numai cu prejudecăţi se poate ajunge la asemenea concluzii, deoarece în natura acesteia

chiar nu. Pentru rezolvarea unei astfel de idei preconcepute și a unui astfel de concept de oud simplu. ponderea soluțiilor, care a rezultat din studiile lui Michel și Kraft, a fost luată de Kremere; prima sa lucrare cunoscută a apărut în 1855. Aceasta este experiența elementară cu care a început Kremere, iar acest principiu indică în mod direct că studiile lui Michel și Kraft sunt greșite în temeiurile lor și, prin urmare, în toate consecințele lor sunt nedrepte. Kremere a procedat în felul acesta: a luat un vas cu gât îngust, a făcut o măsură subțire posibil precisă, reprezentând, parcă, un balon de un litru, a făcut și

semne pentru a indica volume și a turnat în el o anumită cantitate de apă, aproximativ jumătate, apoi a coborât pâlnia în fund și a turnat dintr-o soluție mare de îngrijire, cum ar fi o soluție de sare comună, având aceeași temperatură ca apa și temperatura ambiantă. A redus-o la o temperatură normală de 19 ° C. Probabil că știți din viața de zi cu zi că, în aceste condiții, de exemplu, dacă zahărul este dizolvat în apă sau dulceața este pusă în apă și nu se amestecă, atunci din cauza lenții difuzării, este vizibil mai întâi un strat de soluție și apă, din cauza diferenței indicilor de refracție ai celor două lichide. Apoi, adăugând apă, a adus volumul la 19° la limită, apoi l-a scuturat, l-a amestecat și a existat întotdeauna o contracție, adică, cu alte cuvinte, nu numai corpul dizolvat când este amestecat cu apă își schimbă volumul, ci de asemenea, soluția, odată formată, cu o nouă lichefiere, își schimbă și volumul, prin urmare, o soluție slabă nu este altceva decât o soluție puternică în apă.

Prin urmare, acea simplitate, acea constanță a bătăilor. ponderile date de Michelle și Kraft nu există. Acest caz este investigat de Kremers; are multe experiențe de mare importanță. Există întotdeauna o modificare a volumelor în timpul dizolvării, există întotdeauna o contracție, o scădere a volumului sau o creștere a acestuia. În ceea ce privește extinderea volumului, aceasta nu a fost încă suficient studiată în puținele cazuri în care este cunoscută. Dar se știe că dacă luați sare de masă în formă solidă sau clorură de potasiu și o dizolvați într-o anumită cantitate de apă, atunci există o reducere semnificativă clară a volumului, există

comprimare; dacă luați amoniac solid, atunci are loc expansiunea; o soluție de amoniac, dizolvată în apă, dă compresie. Ce se întâmplă aici? Acest lucru nu poate fi considerat complet rezolvat, dar se poate afirma că aici întreaga chestiune depinde de relația pe care o reprezintă proprietatea amoniacului, și anume, știți, desigur, că amoniacul nu este supus distilarii și, deși reprezintă un sare volatilă, se descompune atunci când este volatilizată, adică legătura dintre amoniac și acid clorhidric dintr-o particulă de amoniac este mică și separarea lor este relativ ușoară. Destul de numeroase și din unghiuri diferite experimente efectuate arată că soluțiile de amoniac reprezintă, de asemenea, o putere relativ mică [26].

Dar să acordăm atenție (și acesta este un aspect foarte important al soluțiilor) următoarei circumstanțe: transformarea în vapori nu este altceva decât îndepărtarea centrelor de particule care sunt apropiate unul de celălalt; se poate spune că nu pot rezista la această îndepărtare a particulelor de amoniac. Dar formarea soluțiilor este și îndepărtarea particulelor, este un fel de evaporare, lichefiere, îndepărtare a centrelor particulelor unul de celălalt; prin urmare, nu este de mirare că fenomenul de formare a soluțiilor va fi același cu cel care apare în formarea vaporilor. De fapt, multe experimente au arătat că soluția de amoniac eliberează amoniac din ea însăși; prin urmare, așa cum tocmai am văzut (am ales în mod deliberat acest exemplu) cu acidul sulfuric, că moleculele de anhidridă sulfuric pot fi în prezența moleculelor de hidrat de acid sulfuric în formarea unui compus bine definit, deci exact moleculele amoniacul și clorura de hidrogen pot fi unul lângă celălalt în soluție, formându-se din amoniac solid, așa cum se formează atunci când amoniacul trece în stare de vapori. Prin urmare, dacă în amoniac există un fenomen de descompunere,

iar pentru clorura de potasiu și sodiu nu poate fi imaginat un astfel de fenomen de descompunere, atunci diferența care apare atunci când clorura de potasiu sau de sodiu este dizolvată va fi de înțeles. Această ultimă soluție nu se descompune, ci amoniacul se descompune, iar dacă se descompune, atunci în timpul descompunerii, în mod natural

în consecință, are loc o creștere a volumului. De fapt, dacă ne imaginăm și găsim prin calcul densitatea soluțiilor de acid clorhidric și amoniac, atunci va fi clar (deoarece o soluție de amoniac este mai ușoară decât apa) că sp. greutatea va scădea și va avea loc o creștere a volumului.
Kremere a găsit un fenomen general de compresie în timpul amestecării soluțiilor, iar dacă există un fenomen de expansiune, atunci este un fenomen relativ rar. Meritul lui Kremers în ceea ce privește studiul soluțiilor se exprimă clar prin aceea că, deși nu a exprimat în mod explicit chimia soluțiilor, a ținut întotdeauna seama de aceasta și, cu ajutorul acesteia, a încercat să afle însăși compoziția solutiile.
Este foarte important, pentru a înțelege istoria dezvoltării conceptelor de soluții, să ne oprim asupra acelor metode de exprimare care exprimă compoziția soluțiilor. Compoziția este de obicei exprimată în procente. Dacă se spune 10 ° / o-a soluție de sare de masă, aceasta înseamnă că 90 de părți de apă sunt 10 părți de sare. Dar această metodă este folosită relativ rar: ei recurg la o altă expresie mult mai des și, pentru a ne simți confortabil în înțelegerea ei, recomand următorul tip de exercițiu: să exprimăm soluția unei sări M în apă și să lăsăm un particulă de greutatea sa = m, și se dă că această sare este conținută într-o soluție p°/0. Foarte des se exprimă o soluție - pentru 100 de părți în greutate de apă câtă sare va fi, chiar mai des - pentru 1 parte în greutate de sare câte particule de apă sunt conținute. Pentru a afla câte particule de grame de sare sunt într-un litru de soluție, trebuie să aflați bătăile. greutate și, prin urmare, cei care doresc să participe la acest exercițiu trebuie să ia s deja cunoscute și să exprime compoziția soluției în acest fel: un anumit volum de soluție conține una sau alta greutate de sare. Expresiile adoptate de diferiți investigatori pentru aceeași soluție sunt diferite, iar unul dintre motivele pentru care această latură a soluțiilor a fost neglijată este că este foarte greu, fără obișnuință, să comparăm calculele unui observator cu cele ale altuia. Voi folosi ulterior doar două denumiri, voi desemna fie prin procente, fie printr-o formulă similară UNION -|- tM.

PRELEGEREA IX
Istoria dezvoltării problemei structurii chimice a soluțiilor a început, așa cum am raportat data trecută, cu studiul lui Michel și Kraft. Ei au privit soluțiile din punct de vedere pur mecanic, imaginându-și că există un agregat sau un amestec de particule de substanță dizolvată cu particule de substanță dizolvată în soluție. Ideile de acest fel nu au supraviețuit nici primului atac de critică pe acest subiect, iar Kremers, așa cum am menționat deja, deține demonstrația unor astfel de experimente, care arată clar nedreptatea acestui gen de idei.
Știința îi datorează lui Kremers o serie extinsă de studii referitoare la soluții și în special la chimia soluțiilor. El a arătat că ar trebui să se compare între ele nu soluțiile care sunt compuse mecanic în

același mod (adică să spunem, de exemplu, 100 de părți de apă conțin același procent de săruri dizolvate), ci soluțiile care sunt echivalente chimic, adică, adică, aceste 100 de părți de apă conțin o cantitate echivalentă de săruri dizolvate. Numai cu o astfel de comparație se dovedește că volumele de soluții de săruri similare, de exemplu, clorură de calciu, clorură de bariu, stronțiu (și volumul poate fi întotdeauna găsit împărțind greutatea soluției la densitatea acesteia), fie la fel, sau crește odată cu creșterea greutății atomice. Dacă, de exemplu, în compușii de magneziu, zinc și cadmiu comparăm acești analogi cu conținut egal în greutate, atunci nu se va observa corectitudine în diferite grupuri. Dacă comparăm astfel de soluții care conțin același număr de echivalenți, atunci

zhetsya, așa cum am spus, sau egalitatea de volume, sau o creștere a volumelor împreună cu o creștere a greutății parțiale. Mai mult, Kremere a investigat multe soluții de diferite săruri, iar aceste studii sunt caracterizate de o precizie relativ ridicată. Dar trebuie remarcat faptul că expunerea lui Kremers este ondulată și dificilă în așa măsură încât să înțelegi și să înțelegi esența a ceea ce observă și a ceea ce deduce este o astfel de lucrare care nu a dat roade și nu dă roade prin concluziile obținute. , și, prin urmare, cercetarea lui Kremers, în ciuda faptului că reprezintă o contribuție importantă la știință, este încă aproape ignorată.
Kremers a fost urmat, știind sau nu, de toți ceilalți cercetători. Mulți nici măcar nu au recunoscut ce făcuse Kremere, așa că, ca să spunem așa, în spiritul vremii, și anume al anilor 50, au urmat acele idei ale chimiei soluțiilor pe care Kremere începuse deja să le aplice. Astfel, o serie întreagă de cercetători au abordat acest subiect și voi caracteriza pe scurt pe cel mai remarcabil din istoria sa până de curând. Gerlach a investigat o mulțime de soluții experimental și a arătat că ceea ce a fost derivat de Kremers este aplicabil și unor astfel de soluții pe care nu le-a investigat, adică reprezintă o generalitate foarte mare. Gerlach nu are concluzii originale independente, deși epoca muncii reprezintă încă cel mai important și complet set de date disponibile până în prezent. Apoi Walson, mai întâi singur, apoi cu Favre, și în cele din urmă Bender, a lucrat la soluții, comparând soluții echivalente, adică soluții care conțin o cantitate echivalentă de săruri într-o anumită masă de soluție. Aici, în aceste două concepte, există o oarecare diferență, oricât de mică, pentru că au luat soluții slabe. Comparând astfel de soluții echivalente, Walson și ceilalți doi autori au descoperit că există o regulă a modulelor. Trebuie să știți că în anii 1950, studiul profesorului încă activ de la Heidelberg Kopp, care a studiat multe proprietăți fizice ale compușilor chimici și a propus o lege care era foarte faimoasă de mult timp, merita o atenție deosebită în teoria chimiei. . Dar asta

legea numită legea echirezistenței, propriu-zis, poate fi privită ca prima aproximare a adevărului, și nu ca expresia sa completă. Esența acestei legi este următoarea. Dacă comparăm proprietățile fizice ale compușilor analogi ai unor substanțe care diferă unul de celălalt, de exemplu, printr-un metal sau un alt constituent, de exemplu, hidrogenul este înlocuit cu clor sau hidrogen cu metil sau metil etil etc., atunci

cu aceeași diferență de compoziție, obținem aceeași diferență de proprietăți, de exemplu, punctul de fierbere va crește în același mod, capacitatea de căldură se va schimba în același mod, etc. Aceasta este esența legii echilibrului și din acest punct de vedere, multe proprietăți fizice au fost investigate atât de Kopp însuși, cât și de adepții săi.
Nu voi avea ocazia să mă opresc în detaliu asupra acestui subiect în cursul nostru scurt și, prin urmare, acum consider că este util și potrivit să vă atrag atenția asupra faptului că, cu date imparțiale și oarecum perfecte care ghidează studiul, legea echirezistenței se întoarce a fi complet nesatisfăcător pentru natura problemei, dar poate fi considerat doar ca o primă aproximare grosieră. Legea echirezistenței poate fi exprimată prin regula modulelor. Modulul este acea diferență de proprietăți, exprimată prin una sau alta unitate utilizată pentru măsurare, care corespunde unei diferențe cunoscute de compoziție. De exemplu, cunoaștem volumul unei substanțe care conține hidrogen. Când hidrogenul este înlocuit cu potasiu, sodiu etc., proprietățile se schimbă întotdeauna într-un anumit fel și, în consecință, este posibil să existe modulul potasiului, sodiului etc. atunci când sunt înlocuite cu hidrogen. Exact în același mod, această regulă a modulelor, care a fost folosită în știință de o vreme cunoscută, a fost aplicată de Walson și Bender pentru densitățile soluțiilor, și anume, atunci când se compară soluții echivalente, adică care conțin același număr de echivalenți pentru un masa dată de apă sau soluție, cu o soluție cu aceeași echivalență sare de amoniu, și anume amoniac, se dovedește întotdeauna a crește în densitate. Soluția de amoniac reprezintă cea mai mică densitate dintre toate soluțiile,

conţinând acelaşi număr de echivalenţi ai altor săruri. Chiar și sărurile de litiu sunt mai grele decât soluțiile de sare de amoniu care conțin același număr de echivalenți, ca să nu mai vorbim de potasiu, sodiu sau orice metale grele. Să luăm un litru de apă și să adăugăm la el 53,5 g, adică. 1 echivalent de amoniac. Oud. greutatea unei astfel de soluții la 15°C, referită și la apă la 15°C, este 1,015. Acum, dacă luăm soluții de săruri de potasiu, litiu, sodiu sau alt element, care conțin și 1 echivalent pe litru de apă, atunci vom găsi din experiență acele module care aparțin acestor metale, adică diferența dintre densitățile acestor soluții și soluție de amoniac; astfel, pentru Na 0,025, Li 0,010, K 0,0284, yMg 0,020, -|ca 0,026, Ag 0,105 şi pentru Al 0,019. În același mod, în ceea ce privește clorul, se determină următoarele module de halogenuri: Br 0,034, J 0,064, ySO_4 0,020, NO_3 0,015. Într-un cuvânt, pentru fiecare metal, se obține un modul corespunzător pentru soluții egal echivalente. Bender a extins această regulă și a extins-o nu numai pentru un echivalent, ci și pentru soluții multiechivalente, adică dacă se întâlnește o soluție multiechivalentă, atunci trebuie doar să înmulțiți modulul cu numărul de echivalenți conținute în soluție. . Dar studiile comparativ recente ale lui Bender au arătat clar că regula modulelor de această dată, ca în toate celelalte cazuri, este doar o primă aproximare grosieră. Dar, în orice caz, este util în acest sens, ca întreaga lege a egalității-rezidualității, care arată într-o oarecare măsură schema după care sunt compuse soluțiile și conform căreia, în general, proprietățile fizice reprezintă o dependență de compoziție.

Din însăși existența regulii modulelor și a legii suficienței egale, reiese clar că există un singur plan general, chiar dacă este aproximativ, conform căruia proprietățile fizice ale substanțelor depind de compoziția lor. Convingerea fără îndoială în acest sens este chiar o aproximare grosieră a legii echirezistenței și aceasta dă, în orice caz, încrederea că investigarea ulterioară a subiectului ar trebui să dea legi adevărate - legi.

dependența proprietăților de compoziție și, în consecință, pentru soluții, legea raportului dintre densitatea soluțiilor și compoziția. Toată această legitimitate s-a căutat să fie exprimată în cele mai diverse moduri, deoarece întreaga sarcină a științei se reduce în principal la a putea, conform unei legi generale găsite ca acționând în natură, să găsească și să cunoască ceea ce nu a a fost numit și pe care cercetătorii nu l-au văzut încă, adică prezic un fapt înainte de observarea lui.
Dar înainte de a trece la aceste legi, prin care s-a căutat să se formuleze dependența densității soluțiilor de compoziția lor, consider util să caracterizez istoria acestui subiect pentru a face o notă referitoare la așa-numitele observații chimice volumetrice, care au o semnificație istorică extrem de mare, dar ca și legea echirezistenței, care nu reprezintă nimic complet în sine, nimic care să dea speranța, continuând cercetările în acest mod, să găsească efectiv o soluție la problema chimiei structura solutiilor. Studiile chimice volumetrice au fost începute de mult timp. Le-au făcut deja Gerlach și Kremere și, mai ales, Regnault, și recent; acest subiect a fost cel mai studiat de Ostwald, acum profesor la Politehnica din Riga. Esența acestor studii chimice volumetrice poate fi caracterizată în următorul experiment. Să luăm o soluție slabă de sodă caustică și apoi să pregătim o soluție slabă de acizi și, în plus, astfel încât volume egale să se satureze reciproc. La unul, să zicem, un litru de soluție de hidroxid de sodiu, să adăugăm un litru de soluție de acid sulfuric sau un litru de acizi azotic și orice alți acizi. Aduceți experimentul la temperatura normală inițială. Întrebarea este, ce se va întâmpla: reducerea sau creșterea volumului? În ce legătură va fi această reducere sau creștere cu proprietățile acizilor și cum se schimbă aceste rapoarte de volum atunci când un alcalin este înlocuit cu altul, un acid cu altul?
Studiile chimice volumetrice au arătat că, în soluțiile diluate pentru toate alcalinele obișnuite, atunci când alcaliul este saturat cu acid, expansiunea, adică o creștere a volumului, dar nu și compresia, așa cum se poate presupune a priori. Unul singur

• sărurile de amoniu sunt exceptate în acest sens. Compresia are loc pentru ei chiar și în soluții slabe.
Aceste studii sunt extrem de importante pentru noi în sensul că fac posibilă, după cum arată în special observațiile lui Ostwald, să se compare amploarea acelor modificări de volum care apar în raport cu cantitatea de căldură formată în timpul interacțiunii alcaline cu acizi. Cu alte cuvinte, este o mică modificare a volumelor care poate fi observată cu precizie determinând cu atenție bătăile. greutatea sau prin observarea directă a modificărilor de volume - aceste numere mici de modificări ale volumelor par a fi proporționale cu cantitățile de

căldură care se degajă în formarea sărurilor și, prin urmare, sunt proporționale cu afinitatea chimică a *gelurilor care acționează. în reacția chimică. Ostwald chiar a sugerat această metodă de măsurare a energiei relative a acizilor și a arătat că este într-adevăr foarte asemănătoare cu toate celelalte metode prin care este posibil să se obțină informații despre energia acizilor în raport cu alcalii. Fără a intra în detaliile acestui gen de cercetări, care sunt extrem de ample, voi semnala doar următoarele fapte, care arată clar care este problema aici, de ce apar modificări de volum? Pentru studiile chimice volumetrice se ia o soluție foarte slabă, în plus, acidul și alcalii sunt de echivalență egală. Dar îl puteți lua diferit, de exemplu, puteți lua de două ori mai puțin alcalin și puteți adăuga acid anhidru puternic, adică nu este lichefiat cu apă, sau puteți distribui apa în mod inegal între acid și alcali sau o luați la o concentrație diferită. Din observațiile legate de aceasta, care pot fi observate cu ușurință din literatura de specialitate pe acest subiect, reiese că, cu cât soluțiile sunt mai puternice, care se amestecă între ele pentru a se satura, cu atât creșterea volumului devine mai mică și dacă luăm o soluție completă. acid anhidru și un alcalin anhidru, nu vom mai observa dilatarea, ci contracția, adică volumul de acid plus volumul de alcali în stare anhidră va reprezenta o valoare mai mare decât volumul de apă și diferența care rezultă din aceasta. Sau daca

să luăm, de exemplu, oxidul de sodiu anhidru sau acidul sulfuric anhidru, atunci suma volumului anhidridei sulfurice plus oxidul de sodiu va fi mai mare decât volumul de sulfat de sodiu care apare, adică, în absența unui exces mare de apă, nu expansiune, ci compresie. Prin urmare, trecând prin logica raționamentului, pe care oricine o poate reproduce cu ușurință în sine, este evident că studiile chimice volumetrice nu reprezintă studii ale relațiilor efective ale corpurilor dizolvate între ele și ale relațiilor acestor corpuri dizolvate cu apa. Și într-adevăr este. Să luăm cel mai gros exemplu: sodă caustică și acid sulfuric slab. Dacă începem să evaporăm o soluție slabă de sodă caustică, atunci apa se va evapora și, în final, va rămâne soda caustică, care leagă apa foarte puternic și nu o eliberează fără descompunere. Același lucru este valabil și cu acidul sulfuric. Dacă o soluție slabă a acesteia este evaporată, atunci se eliberează apă, dar rămâne acid sulfuric apos, care eliberează apă numai atunci când se descompune. Atât aici, cât și acolo, este nevoie de o temperatură de peste 200 ° C pentru a elibera toată apa. Se dovedește sare de sodiu sulfuric, a cărei soluție eliberează apă chiar și la temperaturi obișnuite. La 100° toată apa se evaporă și se obține sulfat de sodiu anhidru. Este clar că înainte de saturare legătura apei cu substanțele dizolvate a fost diferită de cea după saturare, și anume, legătura sa cu începutul compusului a fost mai puternică înainte de saturare decât după saturație. Aici începe expansiunea, care se observă în observațiile chimice volumetrice ale fenomenelor de saturație. Cât despre sărurile de amoniac, aici se modifică fenomenul. Știți dintr-un curs de chimie experimentală că sărurile de amoniu se caracterizează prin faptul că se descompun direct în apă. Dacă evaporați amoniacul solid, atunci acesta se descompune în amoniac și acid clorhidric, iar atunci când este răcit, aceștia din urmă se combină din nou, se formează din nou amoniacul. Dar dizolvarea în apă este, de asemenea, un anumit tip de separare a particulelor, cum ar fi evaporarea și, în

consecință, nu este surprinzător că dizolvarea duce la aceeași descompunere ca și evaporarea. De fapt, dacă se fierbe o soluție de săruri de amoniac, atunci se eliberează amoniac și semi

se adaugă o soluţie acidă. În general, sărurile de amoniu se descompun în soluții și, prin urmare, raportul dintre apă și sărurile de amoniu va fi destul de diferit față de cel care a fost indicat cu privire la alte săruri. Aceasta înseamnă că studiile chimice volumetrice arată clar că atunci când se discută volumele de soluții sau densitățile acestora, raportul chimic sau afinitatea pe care corpurile dizolvate o au pentru apă joacă un rol important. Aceasta este baza principală pentru înțelegerea naturii soluțiilor și a structurii lor.
Făcând această remarcă în legătură cu studiile chimice volumetrice, voi vorbi acum despre acele încercări care au existat în istoria subiectului și au fost făcute pentru a găsi legea elementară a dependenței densității soluțiilor de compoziția lor.
Există o mulțime de aceste încercări și le voi lua în considerare doar pe cele mai elementare și simple dintre ele. Voi spune dinainte că toate aceste încercări nu au succes și ne vom opri în principal asupra circumstanței pentru care nu au succes, de ce un fenomen atât de simplu precum dizolvarea, care a fost supus în special multor încercări speculative în ultima vreme, nu a cedat încă aceste speculații și nu se exprimă în formule algebrice simple, care ar exista probabil dacă soluțiile nu ar fi altceva decât un agregat mecanic, așa cum au fost privite inițial. Printre aceste încercări de a exprima dependența densității de compoziție, trebuie citată încercarea englezului Jura, care în anii 20 ai acestui secol a investigat multe soluții acide. Până acum, manualele de chimie citează rezultatele lui Yura, reprezentând observații, desigur, nesatisfăcătoare în starea actuală a subiectului, dar în orice caz exact și extrem de atent realizate pentru vremea lor. Yur nu s-a limitat la o simplă observație a faptelor, de exemplu, o observare unică a densității acidului sulfuric cu o concentrație cunoscută și compoziția sa, dar a vrut să cunoască validitatea care se observă între modificările densității și compoziției. , adică, a încercat să găsească o funcție care exprimă dependența densității de compoziție și a sugerat cum

prima încercare, destul de suficientă pentru acea perioadă, următoarea dependență foarte simplă, care poate fi exprimată în acest fel:

$Ig\ \$ = 0,3515\ r,$

unde s este bătut. greutate, 0,3515 este o constantă, iar p este procentul de acid sulfuric.
Pentru datele pe care le-a găsit, adică pentru acidul sulfuric, această formulă sa dovedit a fi foarte aproape de realitate. Dar dacă este verificată în raport cu stocul actual de date, se dovedește că ceea ce a dedus Yur a fost un accident complet și nu satisface o observație mai precisă. Că aceasta nu este deloc o lege naturală a naturii se vede clar din faptul că pentru nicio altă soluție decât acidul sulfuric, o astfel de dependență corespunde naturii materiei, chiar și într-o aproximare grosieră.
A doua încercare, deja mai reușită, de a acoperi totalitatea tuturor informațiilor anterioare despre densitățile soluțiilor și dependența

lor de compoziție trebuie să recunoască dependența hiperbolică a sp. greutatea soluţiilor asupra compoziţiei soluţiilor. Pentru a ne imagina mai ușor acest lucru, să luăm următoarea soluție: zzNaCl - | - -f- 100H2O. Variabila aici va fi și. Este numărul de particule de dizolvat. Când concentrația se schimbă, n [și] bătăi se vor schimba. greutate s. Dependența hiperbolică pe care mulți cercetători, în special Thomson, Grossgans și alții, au încercat să o justifice pentru soluții va fi următoarea: n este variabila împărțită la diferența sp. greutățile soluției (sj și solventul ($0), este egală cu o constantă A -f- o constantă B înmulțită cu u, adică.
$0 soluție va fi egală cu
eu
Aplicarea acestei formule la soluții de multe substanțe a fost făcută în special de Grossgans, un olandez, activ și astăzi.

actual, caracteristic prin aceea că este avocat și se ocupă de chimie, fără a-și părăsi domeniul juridic de acțiune în Olanda. Aplicarea acestei formule arată că densitatea soluțiilor de foarte multe săruri este bine exprimată prin aceasta. Să vedem ce înseamnă această formulă. În primul rând, când n=0, trebuie să obținem s0 = s3. Într-adevăr /r = 0; prin urmare, al doilea termen al acestei ultime egalități va fi zero, deoarece se înmulțește cu zero. Acum să fie egal cu infinit, atunci apa va fi exprimată într-o cantitate neglijabilă, față de substanța dizolvată, adică ar trebui să reprezinte densitatea substanței dizolvate. Întrebarea este cum se exprimă aceasta în aceste constante A și B? Acest lucru poate fi văzut clar din următoarele: dacă n este egal cu infinit, atunci A în comparație cu Bp, indiferent cât de mic ar fi B, va fi neglijabil de mic, adică, în acest caz, ABp poate fi considerat egal cu Bp și atunci va fi o reducere. Prin urmare:
si este o cantitate care depinde de densitatea solutului. Este clar că atunci când avem o soluție, atunci densitatea acesteia va depinde, în primul rând, de variabila /r, în al doilea rând, de densitatea solventului, adică apa - aceasta intră aici sub forma $0 - și de densitatea de corpurile dizolvate - ea este aici intrarea-1
dit sub forma -g- , care nu este altceva decât densitatea materiei minus densitatea apei. Ce ar trebui să exprime constanta A care apare în această formulă hiperbolică? Acest A va fi tocmai expresia acelei interacțiuni chimice care modifică densitatea soluției și care este motivul pentru care densitatea soluției nu poate fi găsită din densitatea solutului și a solventului. Prin urmare, în A ar trebui să se caute caracteristica soluției și valoarea acesteia. Este ușor de demonstrat, atât în cazuri particulare, cât și în considerație generală, că cu cât atracția chimică este mai mare, cu atât valoarea lui A este mai mică în mod corespunzător,

t. ɵ. va apărea proporțional cu relația chimică care există între apă și substanță dizolvată. Iată esența acestei încercări de a exprima densitatea soluției într-o formulă hiperbolică.
Trebuie să adaug că, dacă facem o observație asupra sării de masă, adică asupra densităților soluțiilor sale în raport cu compoziția lor, rezultă că dependența lor hiperbolică se exprimă cu o acuratețe relativ

mare, și anume aproape cu exactitatea cu care pot determina bătăile
greutate solutie-gg 20 cca
şanţ. deci, la - ° se exprimă densitatea unei soluții de clorură de sodiu [27]
g = 0,9983,
1 43,66b ψ 1,013η '
20°
unde 0,9983 este densitatea apei la . Dacă luăm n egal cu 4(11,5%), atunci densitatea calculată va fi egală cu $ = 1,084, ceea ce corespunde și observațiilor reale. Dar toată lumea știe că apa sărată se evaporă complet chiar și la temperatura obișnuită și lasă sare anhidră. „În consecință, aici avem de-a face cu o afinitate foarte slabă între solvent și solut și, prin urmare, putem pune poziția că, cu o afinitate slabă între solvent și solut, raportul dintre densitate și compoziție poate fi suficient exprimat printr-o dependența hiperbolică, care este o expresie elementară simplă a fenomenului existent în dizolvare în raport cu densitățile.
Dar, pentru a testa generalitatea acestei formule, nu se poate limita la soluții asemănătoare soluțiilor de sare obișnuită, ci cu siguranță trebuie să se apeleze la soluții de sare, în primul rând, care au o afinitate mai mare pentru apă decât sarea obișnuită, care chiar și la temperatura obișnuită. nu dă compuși cu apă de cristalizare și, în al doilea rând, cei la care solubilitatea este mai mare decât cea a sării de masă. Scara de solubilitate a sării de masă este foarte mică.Solubilitatea sa, sau

atunci cel mai mare număr n al particulelor sale care este eliberat într-o soluție saturată este aproape de η \u003d 11 (100H2O - | - llNaCl), în timp ce acidul sulfuric, alcoolul și multe alte substanțe reprezintă scara completă a solubilității, adică ɵ. într-adevăr, se poate trece complet de la apă la solutul în sine și atunci se va prezenta o circumstanță foarte importantă. Făcând n = infinit în această formulă pe care o vedeți aici, puteți determina valoarea lui B, deoarece $0 este densitatea solventului. În consecință, rămâne doar să exprimăm sau să găsim valoarea lui A din observații.
Dacă pentru astfel de cazuri, cum ar fi combinația de alcool sau acid sulfuric cu apă, o comparație hiperbolică ar fi potrivită, atunci ar fi suficientă o singură soluție medie sau intermediară pentru a afla densitatea soluțiilor tuturor celorlalți compuși cu apă. Dar acest lucru nu este niciodată justificat. Fiind destul de bine aplicată la soluții de astfel de substanțe care sunt ușor solubile în apă, comparația hiperbolică este complet nepotrivită pentru soluțiile care sunt foarte solubile și în care afinitatea solutului pentru apă este semnificativă. În consecință, dependența hiperbolică nu poate fi considerată ca o expresie naturală a unui fenomen natural și, la fel ca regula modulelor și ca multe alte legi naturale, ea nu poate fi considerată decât ca prima aproximare brută pentru înțelegerea subiectului.
Nu voi cita alte încercări făcute în această direcție, voi menționa doar că cea mai îndrăzneață încercare în această direcție îi aparține lui Thomson, ale cărui studii termochimice constituie o contribuție foarte importantă la știință. Nu mă opresc mai mult asupra acestui lucru pentru că ne-ar abate mult. El oferă o formulă complexă, bazată pe anumite presupuneri despre forțele vii inerente substanțelor în

soluții și trage o concluzie din câteva exemple. Dar dacă luăm alte exemple, atunci concluziile lui se vor dovedi a fi nepotrivite, adică, cu alte cuvinte, nu au generalitate.

Nu mai mentionez alte incercari asemanatoare, pentru a nu complica subiectul.

Și acum, în istoria acestui subiect, apare o întrebare cu totul inevitabilă, complet evidentă. Reamintind totalitatea concluziilor științifice, rezultă următoarele: de îndată ce încep să studieze un fenomen, de îndată ce pun întrebarea corect și o furnizează din partea experimentală cu o oarecare acuratețe, informații noi despre legea naturii, aproape întotdeauna simplu, se obține întotdeauna. De exemplu, cât de multe se știau despre compoziția corpurilor în multipli înainte de Dalton? O persoană pune întrebarea corect, face experimente corecte, se pune la treabă, ca să spunem așa, și imediat apare o lege a naturii de o importanță extremă și o simplitate extraordinară. În același mod, chiar înainte de Gay-Lussac, existau o mulțime de informații despre raporturile de volum ale corpurilor gazoase. Dar de îndată ce o persoană pune o întrebare, experimentează corect și găsește o lege corectă simplă. Același lucru este valabil și în fizică, de exemplu, pentru gaze, pentru multe lichide se pot găsi legi de o simplitate extraordinară aproape de la prima abordare a subiectului. Aici, în subiectul nostru, există date excelente despre soluții, studiul subiectului pare neobișnuit de simplu, mai ales dacă se privește soluțiile din punctul de vedere obișnuit din care oamenii sunt obișnuiți să le privească, adică ca pe un simplu compararea corpurilor solubile cu solvenţii . Dar aceste fenomene aparent simple se dovedesc pentru prima dată a fi complexe într-o asemenea măsură, încât formulele similare corespunzătoare nu corespund totalității fenomenelor.

Ce se întâmplă aici? Care este motivul pentru care astfel de fenomene simple nu sunt susceptibile de relații simple?

În înțelegerea mea extremă, nu se poate da o altă interpretare a acestui fenomen, de îndată ce faptul că solvenții și corpurile dizolvate formează o soluție doar în virtutea combinării lor chimice între ele, adică în virtutea acțiunii chimice care există între solvenți și dizolvați

corpuri și, mai mult, în diverse proporții, după cum voi explica mai târziu. Și astfel, pentru a înțelege mai îndeaproape acest subiect, pentru a-l cântări din diferite unghiuri, este necesar să se selecteze nu întregul set de date disponibile, ci doar anumite exemple specifice, pe care se poate observa cel mai clar că solvenții iar corpurile dizolvate sunt într-adevăr legate chimic între ele în diferite moduri. Dacă ne imaginăm doar că în soluții există o legătură chimică între moleculele substanței dizolvate și solvent și că între solvenți și corpuri dizolvate se formează diverși compuși, ca diverși compuși ai corpurilor cu cristalizare [apa], atunci devine clar. de ce o simplă comparație mecanică, o simplă reprezentare algebrică nu poate exprima totalitatea fenomenelor existente. Fenomenele chimice sunt în esență astfel de relații de corpuri — sau relații de molecule sau unități chimice — în care apar noi molecule, noi relații chimice, în funcție de

proprietățile acestor unități sau molecule. Cu alte cuvinte, dacă relațiile chimice dintre solvenți și substanțe dizolvate sunt multiple, atunci nu se poate aștepta ca soluțiile să poată fi exprimate într-un mod simplu algebric.

Am explicat deja data trecută că o cunoaștere mai atentă a soluțiilor, din cauza incompletitătții studiului acestui subiect, nu poate fi realizată într-un rezumat decât prin luarea în considerare a unui singur exemplu tipic. Pentru un astfel de exemplu tipic, voi lua acidul sulfuric, deoarece această substanță, bine studiată, cunoscută tuturor, este des folosită și, în plus, prezintă solubilitate în toate proporțiile, în timp ce alte substanțe prezintă în majoritatea cazurilor doar o solubilitate limitată. Mai mult, în istoria sa există caracteristici care indică clar că, analizând acest exemplu, putem înțelege cu adevărat natura dizolvării, care este clar vizibilă aici. Nu voi descrie întreaga istorie a acidului sulfuric, ci voi nota doar câteva dintre caracteristicile majore.

Metoda inițială de obținere a acidului sulfuric a constat în descompunerea sulfatului feros și în obținerea, deci, a acidului sulfuric mai mult sau mai puțin fumos, impur și scump, și care conținea anhidridă în exces. În Anglia, a început prepararea acidului sulfuric de cameră la o scară enormă, iar aplicarea sa practică a fost dezvoltată la o scară enormă, așa cum știe toată lumea din cursul general de chimie. În aproape toate industriile tehnice, direct sau indirect, acidul sulfuric apare în cantități atât de mari încât s-a încercat determinarea gradului de dezvoltare a forțelor industriale ale țării prin cantitatea de acid sulfuric preparată de țară, iar dacă în Anglia acesta A inceput sa

radiază în cantități uriașe, nu este de mirare că acolo s-a născut prima nevoie de a afla relația dintre densitatea acidului sulfuric și conținutul de substanțe active din acesta, adică hidrat sau anhidridă. Și într-adevăr, în Anglia, în afară de Dalton sau Davy, care au făcut primele definiții, a apărut primul sistem de definiții făcut de Perkins. Definițiile și „și au încă semnificația lor, deoarece totalitatea numerelor date de el este într-adevăr justificată de toate cercetările ulterioare. Dar nu există nicio îndoială că Perkins nu avea acid sulfuric destul de pur în mâini, ci a lucrat de preferință în scopuri tehnice. A luat un astfel de acid sulfuric, care a fost preparat în cameră, într-un mod de fabrică, și, în consecință, probabil că a conținut întotdeauna unele impurități de săruri, în special săruri de plumb, acid azotic și un anumit exces de apă, care rămâne mereu, nu contează cum îl evaporăm.

Ca rezultat, nici rata și nici calitatea acidului sulfuric utilizat de Perkins nu poate servi ca o judecată fermă finală asupra schimbării densității acidului sulfuric cu o modificare a conținutului de apă sau anhidridă sulfuric.

Sărind peste o mulțime de alte studii, este necesar să ne oprim la Yurth, tot englez, care a făcut o altă serie de determinări, fără îndoială cu acid sulfuric mai pur și chiar mai atent decât Perkins. Dar nici pe vremea lui, ca înainte de anii 1950, ei nu aveau în mâini acid sulfuric complet pur ca punct de plecare. Înainte de a vorbi despre acid sulfuric pur, trebuie menționat că Meissner în anii 30, în scopul

practicii , a investigat utilizarea unui hidrometru (este instructiv faptul că aici, ca și în multe alte probleme, întrebările de practică vie sunt direct legate de întrebări de pur [teoretic] și această legătură vie trece peste tot prin toată cunoașterea). El a determinat relația dintre conținutul de substanțe active și citirea hidrometrului într-o varietate de soluții; În legătură cu acidul sulfuric, a observat următorul fapt extrem de caracteristic, care până în vremea noastră a rămas neexplicat și care

a constat în următoarele: a luat, în primul rând, acid sulfuric de cameră, condensat până la ultima extremă, și, în al doilea rând, acidul, pe care l-a preparat adăugând la acidul sulfuric aproape fumegând o asemenea cantitate de apă pentru a obține acid sulfuric de doar aceleași bătăi greutate, pe care o avea, luând acid sulfuric de cameră.

Avand doi acizi sulfuric pregatiti in acest fel, i-a diluat cu aceeasi cantitate de apa si a descoperit ca primul acid sulfuric este intotdeauna o solutie cu o bataie mai mica. greutate decât al doilea. Nu dau numere aici, pentru că nu găsesc nevoie de el - ar dura doar timp. Repetând aceste definiții, s-a convins că acesta nu este un fenomen excepțional, ci că se desfășoară întotdeauna în același mod. În anii 1950, Gerlach a repetat apoi cercetările lui Meissner și a găsit același lucru. Următorul fapt a stat în fața ochilor chimiștilor: există două feluri de acid sulfuric; unul oferă soluții cu o rezistență mai mare, celălalt mai puțin.

Întrucât acest fapt era solitar, s-au încercat chiar să-l explice prin existența a doi acizi sulfuric izomeri, crezând că la fel cum într-o multitudine de substanțe organice există multe cazuri de izomerie, tot aici există un caz caracteristic de izomerie. De exemplu, dacă luăm zahăr cristalin și zahăr transformat, adică cel care se obține după acțiunea acidului sulfuric sau clorhidric sau alt acid asupra zahărului cristalin, obținem un zahăr izomer inversat special, iar densitatea soluțiilor, cu același conținut de substanță uscată, va fi diferit. S-a presupus că același lucru se întâmplă aici, dar acest lucru nu este adevărat. Vom vedea acum că acest lucru este explicat în prezent în cel mai simplu mod.

Următorul cel mai important moment din istoria acidului sulfuric este observația făcută de Marignac, un chimist care încă locuiește la Geneva, căruia știința îi datorează numeroase studii excelente din toate punctele de vedere, în ceea ce privește acuratețea. El a arătat că dacă luați acid sulfuric diluat cu apă și îl evaporați, atunci rămâne întotdeauna acid sulfuric care conține

1
2 - ^q/q de apă în exces împotriva monohidratului sau împotriva acidului sulfuric normal, astfel încât nu se poate obține acid sulfuric monohidrat sau normal în acest mod. Dacă acest acid este distilat, atunci în același mod nu se poate obține un monohidrat și se obține întotdeauna un compus stabil definit, care conține aproximativ 2y ° / 0 apă în exces. Pentru a obține acid sulfuric normal, trebuie să luați acest compus stabil care conține 2-2% apă în exces și să adăugați anhidridă sulfuric în proporția necesară în ceea ce privește compoziția

și cantitatea de apă în exces. Apoi, in realitate, se va obtine un anume monohidrat, caracterizat printr-o proprietate deosebita cu care se purifica foarte usor, desi trebuie manevrat cu mare atentie, deoarece acidul sulfuric, mai ales normal, atrage cu lacomie umiditatea aerului. Cu toate acestea, s-a dovedit că acest acid sulfuric normal, cu răcire relativ slabă - până la minus câteva grade de frig - este capabil să cristalizeze, în timp ce cel care conține 2-2 °/0 apă în exces și se obține prin condensare, chiar și în la rece - 30-40°C, nu îngheață. Prin cristalizare, monohidratul poate fi obținut în stare complet pură, care se caracterizează printr-o anumită compoziție, care corespunde exact acidului sulfuric normal în formula H_2SO_4.
Al treilea fapt cel mai remarcabil, care a explicat mai târziu totul în istoria acestui subiect, a fost că Marignac a arătat că acest monohidrat normal, chiar și la temperaturi obișnuite, și cu atât mai mult atunci când este încălzit, eliberează anhidrida sulfurică din sine, adică dacă luăm acid sulfuric normal, apoi, prin pierderea anhidridei sulfurice, trece din nou în cel mai durabil acid sulfuric, care conține 2 - ° / 0 apă în exces. La fel, pornind de la un acid sulfuric mai slab sau de la unul mai puternic, ne referim la compusul cel mai

Bolt este stabil și durabil, reținând atunci când este încălzit și totuși distilând, deși aceasta nu este distilare, ci descompunere, așa cum arată densitatea vaporilor.
Acum devine evident că chiar și acel acid sulfuric, care în toate privințele constituie o substanță normală și exemplară, nu este altceva decât o substanță în descompunere care conține anhidridă sulfuric și apă, adică, prin urmare, nu poate fi considerat în sine ca unitate și dacă există . molecule de acid sulfuric, adică există și molecule de anhidridă sulfuric, care rezidă simultan și se eliberează ușor din această substanță. La urma urmei, avem un concept de acid sulfuric nu numai din totalitatea informațiilor chimice despre acesta, ci direct din faptul că această substanță se cristalizează într-un mod real și reprezintă un anumit corp solid cu anumite proprietăți. Acesta este adevăratul indiciu a ceea ce se întâmplă în soluție. În soluție, așadar, trebuie să vedem și să înțelegem nu numai existența anumitor compuși, ci și existența sistemelor de disociere într-un sistem de dezintegrare. Voi explica acest lucru la sfârșit, iar acum voi continua istoria acestui subiect, insistând asupra principalelor sale caracteristici, în ceea ce privește acidul sulfuric.
Continuând studiul, Marignac a determinat densitatea acestui acid sulfuric normal. Dar întâmplător, desigur, nu a acordat atenție densității acelui acid sulfuric. care se obtine prin evaporare si care contine 1 y0/0 apa in exces. Dacă ar fi luat această hotărâre, așa cum a făcut Kohlrausch, ar vedea acum că acest acid sulfuric normal, obținut de el pentru prima dată, are oud. greutatea este mai mică decât acel acid care conține 2y% apă în exces, adică în ciuda adăugării de exces de anhidridă adevărată (pentru că odată cu adăugarea acesteia sau a acidului sulfuric în general, greutatea specifică crește) sp. greutatea scade, nu crește.
Acum acest lucru ne va deveni clar dacă ne punem la ideea pe care am menționat-o deja mai sus. La urma urmei, densitatea substanțelor,

în soluție depind nu numai de conținutul acestor substanțe, ci și de legătura chimică care ține împreună substanțele în soluție. Anhidrida sulfuric, adăugată la acest acid sulfuric cel mai durabil, este în mod evident reținută slab, prin urmare, legătura aici este slabă, corpul este liber; iar densitatea, în ciuda creșterii, devine mai mică. Cercetările ulterioare, confirmate de mai multe ori , arată clar care sunt densitățile cu adevărat aici. Voi aminti doar câteva numere, sărind peste micile contradicții. Voi mentiona ca acidul sulfuric normal H_2SO_4 are sp. greutatea la 15°C, referitor la apa 4°C în spațiu fără aer, 1,8371; iar acel acid, care reprezintă conținutul de 2 apă, are sp. greutate (care nu este atât de bine stabilită) 1,8418, 15° de asemenea, la , adică ɵ. acesta din urmă are o bătaie mai mare. greutate. Plecând de la cel mai puternic acid sulfuric, printr-o creștere suplimentară a apei, bate. greutatea va scădea, dar prima creștere a apei la norma va crește bătăile. greutate. Cel mai caracteristic și cel mai important lucru de reținut este următorul: dacă venim din apă, să zicem, bate. greutate [egal] cu unu si vom adauga tot timpul anhidrida sulfurica, apoi vom ajunge la 2 y0 / 0 [apa], care corespunde densitatii celei mai mari. Adăugând mai multă anhidridă sulfurică, obținem cel mai ușor acid. Apoi adăugând anhidridă sulfurică, obținem acid sulfuric fumos, Nordhausen, - bătăi. greutatea va crește din nou. Cu alte cuvinte, acest acid sulfuric normal corespunde unui minim de bătăi. greutatea, iar adăugarea la aceasta a unei cantități mici de apă și a oricărei cantități de anhidridă sulfurică crește ritmul. greutate.

În istoria acidului sulfuric, trebuie să ne oprim și asupra faptului, pe care îl cunoașteți din cursul elementar, că acidul sulfuric reprezintă capacitatea de a se combina cu apa. Cu primele cote de apă, dă o substanță care reprezintă următoarea compoziție: $H_2SO_4H_2O$. Această substanță se cristalizează chiar mai ușor decât monohidratul, este eliberată în uriașe bine formate

cristale care se topesc la temperaturi peste 0°C și se poate obține în orice cantități. Acest fenomen indică faptul că avem de-a face aici cu o combinație chimică complet definită de acid sulfuric cu apă, cum ar fi, de exemplu, o combinație cu apa de cristalizare. Pe de altă parte, trebuie să ne oprim asupra faptului, care este cunoscut din experiența directă și din măsurători repetate de multe ori, în special din măsurătorile făcute de Favre și Zilberman, și apoi de Thomson, că amestecarea apei cu acid sulfuric eliberează un sigură și, în plus, o cantitate enormă de căldură. . Această eliberare a unei cantități uriașe de căldură se datorează în mod evident faptului că acidul sulfuric are o mare afinitate pentru apă, iar în astfel de condiții căldura este eliberată într-o cantitate semnificativă. Dacă este așa, atunci trebuie să recunoaștem din faptele indicate existența anumitor compuși ai acidului sulfuric cu apă.

Ultima caracteristică asupra căreia mă voi opri asupra istoriei acestui subiect este că Landberg a examinat subiectul unei soluții de acid sulfuric în apă din partea următoare. El s-a gândit, așa cum cred mulți, și așa cum s-a născut involuntar în minte atunci când se familiarizează cu acest subiect, s-a gândit să conceapă întreaga istorie a unei soluții de acid sulfuric cu apă în următoarea reprezentare. Acidul sulfuric cu apă dă anumiți compuși definiți, la

fel cum anumite săruri dau anumiți compuși definiți cu apă, de exemplu, sarea lui Glauber se combină cu 10 și 7 părți de apă. Pe baza acestui fapt, se poate imagina că și acidul sulfuric se combină cu o anumită cantitate de apă, se cristalizează, iar substanța rezultată, ca să spunem așa, este distribuită mecanic în apă, adică o soluție apoasă de acid sulfuric nu mai conține acid sulfuric normal. , dar conține o legătură, parcă, cu apa de cristalizare - cu apa, deja mai strâns legată de aceasta.
Este relativ ușor de conceptualizat în minte, dar, pe de altă parte, prezintă un paradox de acest fel. Avem anhidridă sulfurică, care, atunci când este combinată cu apă, dă mai întâi un monohidrat, apoi dă o altă combinație cu apă și

apoi este încă distribuit în apă, adică într-o soluție de acid sulfuric; de aceea, este necesar să presupunem apă, ca să spunem așa, de trei feluri: monohidrat, în care H este capabil să fie înlocuit cu un metal, apă de cristalizare sau mai dens combinată și apă care servește la soluție. Dar prin ce diferă aceste ape una de cealaltă? Cum ne putem imagina mental această reprezentare artificială ca având loc de fapt? Poate fi testat, iar Landberg a făcut-o. Meritul lui constă în faptul că el. făcând un astfel de test, el a subliniat direct că realitatea nu satisface o asemenea idee. Testul său a fost că a luat soluții de acid sulfuric conform densităților care existau deja (unele le-a scris el însuși), și a încercat să găsească o soluție atât de slabă de acid sulfuric, încât, amestecând cu apă, să nu dea o reducere de volum, deoarece soluțiile puternice de acid sulfuric dau o reducere a volumului.
S-a dovedit că, la fel cum se eliberează căldură atunci când fiecare acid sulfuric este amestecat cu apă, la fel de exact comprimarea are loc tot timpul, oricât de slab este acidul sulfuric. Cu alte cuvinte, dacă există o combinație sau o distribuție mecanică a acid sulfuric cu orice cantitate de apă, atunci această distribuție are aceeași proprietate de a produce compresie și de a genera căldură, care se referă la cantitatea inițială de apă care intră în combinație cu acidul sulfuric, adică această cantitate de apă se referă și la soluția anterioară mai puternică de sulfuric. acid, ca apa la acid normal. Tot timpul căldura este separată și are loc compresia. Prin urmare, se poate forma această idee artificială, dar faptul nu este deloc de acord cu ea și nu face posibilă distincția între aceste cantități diferite de apă combinată cu acid sulfuric.
Care este, vă întrebați, problema aici? Cum să înțelegem această masă de date faptice emergente? Desigur, puteți înțelege doar cu ajutorul unui studiu detaliat al subiectului, așa cum se întâmplă peste tot și întotdeauna. Una, ca să spunem așa, incursiune de gândire, una

dorințele nu înseamnă nimic. Este nevoie de un studiu detaliat, care are proprietatea de a induce, induce gândirea.
De aceea m-am oprit la unele trăsături ale istoriei subiectului, pentru că ele duc la niște gânduri, iar un studiu detaliat al subiectului din latura faptică induce și o idee întreagă care clarifică suficient subiectul. Pentru a face această inducție pe un exemplu (și nu există nicio modalitate de a insista asupra multor), voi lua următoarea

metodă: în primul rând, mă voi opri asupra a indica legătura dintre proprietățile soluțiilor de acid sulfuric (cel puțin două sau trei a proprietăților sale) cu o modificare a densității sale. Este necesar să se nască ideea că ceea ce deducem în raport cu densitățile nu este ceva legat doar de acestea, ci este ceva care corespunde naturii întregii soluții, adică care corespunde tuturor celorlalte proprietăți. Apoi voi revizui progresul modificărilor de oud. greutatea acidului sulfuric pe baza totalității faptelor existente.
Din proprietățile soluțiilor de acid sulfuric, voi lua, în primul rând, cantitatea de căldură eliberată în timpul formării diferitelor soluții de acid sulfuric, mai ales că toată chimia modernă arată cât de strâns este chimia, în general, strâns legată de fenomenele termice care însoțesc procesele chimice. Când se formează o anumită legătură puternică, atunci cantitatea de căldură eliberată cu cea mai mare forță tinde către un anumit echilibru, astfel încât cantitatea de căldură eliberată să fie cea mai mare dintre toate posibilele într-o comparație dată a două corpuri diferite. Într-un cuvânt, datele termochimice au o legătură fundamentală cu chimia lor care are loc între corpuri. În acest sens, există date excelente Thomson, care pot fi reprezentate foarte ușor pe curbă, astfel încât acidul sulfuric exprimat într-un fel sau altul, de exemplu, compoziția procentuală, este reprezentat de-a lungul abscisei, apoi curba va fi final de la 0 la 100 ° / o acid sulfuric, sau conținut de apă per anhidridă sulfuric, sau conținut de apă pe acid sulfuric - apoi merge la infinit, sau invers

conținutul de acid sulfuric pe apă, adică adăugarea la un anumit număr de molecule de apă a unui anumit număr de molecule de acid sulfuric. Eu aleg prima metodă (Thomson o alege pe a doua), adică compoziția procentuală, care, deși este cea mai puțin rațională, este cea mai evidentă, deoarece curba este finită.
Voi da numere care arată numărul de calorii sau unități de căldură eliberate atunci când acidul sulfuric este combinat cu diferite unități de apă, așa cum este dat de Thomson. Nu voi da toate numerele lui, ci doar câteva. Deci, acidul sulfuric, combinându-se cu 400 de molecule de apă, adică formând o soluție foarte diluată, eliberează 17.314 unități de căldură,
cu 400 de molecule - 16859
de la 15 "- 15867
„ 5”—13108
" 2" - 9418
„ 1” - 6379
Acum calculăm din aceste numere cantitatea pe unitatea de volum a acidului format. Pentru a face acest lucru, trebuie să cunoașteți densitatea compoziției. La urma urmei, dorim să comparăm cantitatea de căldură eliberată în timpul formării diferitelor soluții de acid sulfuric, cu o modificare a sp. greutate și schimbă bătăile. greutățile vor apărea cel mai clar atunci când comparăm sau determinăm acea reducere care are loc într-un volum care corespunde unui anumit volum de acid care are loc. Așa se exprimă de obicei modificarea volumelor în timpul formării compușilor chimici sau în timpul formării soluțiilor, pentru 100 de volume de soluție se determină reducerea, în timp ce se întâmplă. Nu este nevoie să ne oprim asupra modului în care se face acest „, întregul calcul nu conține nimic special; Voi da direct [proprietățile] soluțiilor rezultate, reprezentându-le grafic.

Să trasăm pe axa absciselor procentul de acid sulfuric în acid sulfuric apos în așa fel încât la

O va fi apă pură, iar la 100 - acid sulfuric monohidrat H_2SO_4. Ordonatele vor reprezenta cantitățile de căldură care sunt eliberate în timpul formării a 100 de volume de soluție. Curba este îndreptată în așa fel încât degajarea maximă de căldură să corespundă doar formării unui trihidrat - o substanță reprezentând compoziția $H_2SO_42H_2O$, putem scrie la fel.
tot altfel. La urma urmei, sulful este un element cu șase atomi în anhidrida sulfurică și, prin urmare, dacă anhidrida SO_3 există, atunci 6 reziduuri de apă pot fi puse în locul cotelor de oxigen din hidrat, atunci obținem S (HO) 6 sau H_6SO_6 . Aceasta va fi anhidridă sulfuric trihidrat.
Același lucru îl putem exprima într-un mod diferit (va fi mai evident) prin intermediul creșterii reale a temperaturii care se va observa atunci când acidul sulfuric este amestecat cu apă. La urma urmei, această căldură eliberată va fi dată soluției care apare, prin urmare, dacă cunoaștem capacitatea de căldură a acestei soluții, atunci după cantitatea de căldură eliberată și capacitatea de căldură a soluției, vom calcula temperatura la care va fi soluția. a primi; această temperatură va fi în aceeași dependență de compoziție ca și cantitatea de căldură. Pentru claritate, voi da aici câteva dintre aceste temperaturi. Când se formează un compus care conține 400 de molecule de apă per acid sulfuric, adică reprezentând un conținut de acid sulfuric de 1,34%, creșterea temperaturii este de 2,4 ° C. Se ridică treptat, iar atunci când acidul sulfuric este amestecat

sloturi cu 7 molecule de apă, adică atunci când se formează o substanță care conține 43,75% acid sulfuric, creșterea temperaturii este deja de 98,5 °. Desigur, aceasta este o temperatură calculată; dar cel real va fi puțin mai puțin, adică va fi necesar să se introducă un amendament, deoarece o parte din căldură se va disipa, va fi transferată în vase și așa mai departe. Cea mai mare creștere a temperaturii are loc atunci când
formarea hidratului, când combinația a 2 molecule de apă formează acid sulfuric care conține 73,14% acid sulfuric, iar atunci creșterea temperaturii va fi de 149° [28].
Aceasta este cea mai mare creștere posibilă a temperaturii atunci când acidul sulfuric este amestecat cu apă. Adăugarea a 1 moleculă de apă la acidul sulfuric corespunde unei creșteri mai mici a temperaturii, și anume 127 °.
Astfel avem aici, fie în cantitatea de căldură, fie în temperatura obținută, care sunt de fapt strâns legate, un indiciu clar că cea mai mare cantitate de căldură este eliberată în timpul formării trihidratului. În același mod, prin măsurarea densității acidului sulfuric și a soluțiilor sale, se poate indica ce reducere are loc atunci când se formează 100 de volume de soluție. Rezultă că, de asemenea, corespunde în același mod unei curbe complet asemănătoare și anume, atât aici, cât și acolo, când se formează 100 de volume de soluție, când se adaugă 400 de echivalenți și se formează o soluție cu un conținut de 1,34%, atunci reducerea la 100 de volume este de numai

0,35 . Când apare o combinație cu 7 molecule de apă, atunci reducerea este de 7,37

volum la 100 de volume din amestecul rezultat. Cea mai mare reducere corespunde din nou formării unui trihidrat și va fi de 10,06 °/o. Odată cu formarea unui bihidrat, reducerea va fi de 9,29, adică mai puțin. Privește [atent] chestiunea. Pe de o parte, cunoaștem căldura degajată, pe de altă parte, cunoaștem contracția volumelor și este fără îndoială a priori că aceste două proprietăți trebuie legate și, de fapt, sunt; în consecință, întrucât căldura eliberată este în toate privințele un semn invariabil al chimiei, o modificare a volumului trebuie să servească și ca semn al chimiei. Am pornit de la această parte a subiectului, pentru a fi perfect clar, în primul rând, că reducerea volumului este strâns legată de chimia actuală care operează în soluții și, în al doilea rând, că în formarea soluțiilor avem motive să observați formarea unui anumit corp definit, deși nu îl putem extrage separat.

PRELEZA XI
Relația dintre modificarea densității sau volumului acidului sulfuric și separarea căldurii în timpul formării soluțiilor sale este, desigur, un astfel de caz în care se poate clar; pentru a vedea că există o legătură strânsă între modificarea volumelor și soluția chimică în care se observă acest fenomen. greutăți și tot felul de modificări ale proprietăților soluțiilor, adică ceea ce este în acest cel mai simplu mijloc, în acest dispozitiv elementar, în definiție; bate greutate, ca să spunem așa, există o cheie pentru înțelegerea tuturor tipurilor de relații în modificările proprietăților compușilor chimici în timpul formării corpurilor complexe. Pentru a nu lăsa exemplul de mai sus la singular, voi indica încă o proprietate înainte de a trece la schimbarea ud-ului. greutăți, care depinde de multe relații în schimbarea proprietăților fizice ale soluțiilor, și anume, vreau să vorbesc despre modificarea volumelor atunci când sunt încălzite. Desigur, știți că modificarea volumelor, în general, densitatea, este exprimată prin coeficientul de dilatare, adică coeficientul de modificare, a cărui unitate este considerată volumul la 0°C. Dar un astfel de mod de exprimare, corespunzător simplității stării materiei gazoase, nu conduce la neMyf în raport cu lichidele, adică, în fenomenul de expansiune a lichidelor, studiile coeficienților de dilatare nu dau unul singur.

generalizări. Ca urmare a acestei circumstanțe, au existat de mult timp încercări de a exprima fenomenul de expansiune a lichidelor atunci când sunt încălzite în diferite alte moduri. Mă voi ghida în continuare după următorul dispozitiv, care reprezintă o încercare recentă, deși luminând oarecum subiectul. Și anume, se poate investiga masa de lichide în care dilatarea sau modificarea volumelor este foarte bine stabilită și verificată și se poate concluziona că pentru volume trebuie utilizată următoarea expresie, în limitele celei mai grosolane precizie:
= 1   ai —|— 6Z2 —|— cZ3 —,

unde coeficienții b și c variază de la un lichid la altul și nu reprezintă o relație reciprocă [29]. Dar aceleași fluide, investigate în alt mod, reprezintă, într-o aproximare grosieră, satisfacerea următoarei relații simple. Dacă apelăm prin $0 bătăi. greutate la 0° și prin - la Io C, apoi lichidul se dilată în așa fel încât determinantul de dilatare k este o valoare constantă pentru majoritatea volumelor de lichide s1 = s0 (1 - ΛZ)), dar special pentru fiecare dintre ele . În acest sens, Kopp, Pierre și englezul Thorp[om] au investigat un număr imens de lichide, iar pentru aceste investigații, în special pentru cele făcute la punctul de fierbere, k este o valoare constantă și reprezintă o expresie extrem de simplă a fenomenelor de expansiunea lichidelor, expresie asemănătoare cu cea disponibilă pentru gaze. Această expresie, la fel ca legea lui Gay-Lussac, este doar o anumită apropiere de adevăr.
Legea lui Gay-Lussac, constituind punctul de plecare pentru înțelegerea substanțelor gazoase, nu este o lege complet exactă, ci una aproximativă, și există unele abateri de la aceasta. Se pare că am avut ocazia să vă spun că fenomenele de acest fel nu constituie nereguli, erori în studiul naturii, deoarece legea naturii este, în esență, așa cum ne-am aștepta, relativ complexă, iar simplitatea apare doar într-un respect general. O lege complexă poate fi aproape întotdeauna defalcată

trăim într-un șir care converge rapid, al cărui prim termen va fi legea simplă pe care o căutăm. Este evident că abia așteptăm să descoperim toate complexitățile pe baza întregii simplități.
Pentru a vă indica într-un exemplu istoric semnificația esențială importantă a acestor primi termeni, este suficient să indicați exemplul fundamental al legii gravitației descoperite de Kepler și Newton, de la care există unele abateri aparente în natură, adică atât de mici abateri, cum ar fi, de exemplu, locația luminarilor în bolta cerului, care pentru Toma infidelul poate apărea ca un mijloc de a șovăi corectitudinea acestei legi. Dar istoria acestui subiect indică faptul că aceste abateri sunt permise de aceeași lege, deoarece baza legii este doar interacțiunea planetelor și a soarelui unul asupra celuilalt. Dacă pot exista unele abateri, atunci ele nu sunt dovezi ale incorectei fundamentelor legii, ci arată doar că fenomenele nu sunt investigate tocmai corect. În consecință, descoperirea legii, deși există unele abateri în ea, nu este fermentul orbilor, ci este o înțelegere reală a subiectului și abordare a acestuia.
La fel cum legea lui Gay-Lussac nu este complet exactă, la fel această lege a expansiunii lichidelor nu este destul de precisă și, prin urmare, pot exista abateri în diferite condiții. De exemplu, se știe că vaporii în stare saturată nu respectă legea Gay-Lussac, și totuși această lege este foarte importantă și oferă o idee despre natura gazelor. Toate gazele se retrag ușor în grade diferite. Se poate arăta că cu cât se retrag mai mult, cu atât greutatea parțială este mai mare, astfel încât să fie clar că ambele proprietăți sunt legate, acum se rezolvă ipotetic în ce legătură. Trebuia să subliniez acest lucru, deoarece doar cele mai complete cercetări privind expansiunea soluțiilor de acid sulfuric se vor referi tocmai la valoarea lui Æ, care caracterizează expansiunea soluțiilor de acid sulfuric.
Dar mai întâi trebuie să știți că între retragerile unuia sau altui fluid pentru legea expansiunii, cel mai proeminent

locul este ocupat de retragerea apei. După cum știe toată lumea, este la cea mai mare densitate la 4° și se extinde la început slab și apoi considerabil. Nu este așa cu alte lichide. Expansiunea apei reprezintă o abatere semnificativă de la legea expansiunii lichidelor, iar valoarea lui k pentru apă nu este o valoare constantă, ci se modifică cu temperatura. Dar această împrejurare nu trebuie să ne lovească foarte puternic la început, pentru că apa, în toate sensurile care se cunosc despre ea, este un lichid excepțional, unic nu numai prin expansiune, ci și din alte puncte de vedere. De fapt, treceți prin toate celelalte lichide și nu veți găsi pentru niciunul dintre ele nici o densitate de vapori atât de scăzută, nici un oud atât de mic. greutatea vaporilor. Aceleași substanțe, având o greutate parțială de aproximativ 18, care sunt cunoscute la temperatura obișnuită, sunt corpuri gazoase, greu de condensat. Apoi treceți prin toate lichidele și nu veți găsi niciunul cu o capacitate de căldură atât de mare, care este principala proprietate care depinde de calitățile fundamentale ale particulelor. Nu veți găsi niciun alt lichid cu o cantitate atât de mare de căldură latentă și niciun alt lichid cu un număr atât de mare de reacții precum apa. Apa este o stare excepțională, la fel cum vaporii saturati sunt o stare specială.

După aceste observații preliminare, îmi rămâne să spun doar următoarele, că dacă luăm apă și îi adăugăm substanțe solubile, atunci valoarea lui k devine mai constantă, cu atât mai multă soluție este conținută în soluție. Dar pentru sarea de masă și într-o soluție saturată nu se obține constanța, dar se obține pentru acidul sulfuric. Dacă luăm acid sulfuric, monohidrat sau aproape de acesta, atunci se dovedește că pentru acesta, odată cu creșterea temperaturii, nu numai că nu există o creștere a valorii lui A, ci o scădere, astfel încât acidul sulfuric reprezintă și o retragere, ci doar o scădere odată cu creșterea temperaturii. După aceste observații introductive, eu, evitând istoria subiectului

la expansiunea acidului sulfuric, voi afirma direct rezultatul obținerii valorii lui k. Cum se obține este clar. Dacă știm \$0 (greutate specifică la 0°C) și st (greutatea specifică la 7°), atunci de aici putem determina valorile lui k. Le reprezentăm grafic. De-a lungul abs-
ciss, trasăm procentul de monohidrat în acid sulfuric și de-a lungul axei ordonatelor, valoarea / s, adică valoarea acestei valori la un anumit A

0,0007
0,0006
0,0005
o.ooo
0,0003
0,0002

tp=25, * tp=10 m=2τη=7
”s,

ho°

H2S04 h-tH2O.
80 90 100% H2S0j
H20 10% 20 3040506070
compoziția soluției. Aceste valori se vor schimba cu temperatura și, prin urmare, vom scrie pentru 10 sau pentru 90 °C.
Pentru apă, valoarea k este foarte mică și crește odată cu adăugarea de acid sulfuric, astfel încât să ajungă la maximum la 30,4% H_2SO_4. Dar pentru apă, valoarea lui k la creșterea temperaturii este mai mare decât la temperaturi mai scăzute, în timp ce pentru acidul sulfuric, la creșterea temperaturii [se scade]. Privind curbele, sunt imediat evidente următoarele trei puncte din această modificare și anume: punctul la 30,4% H_2SO_4, unde valoarea lui k este constantă, satisface perfect ecuația de mai sus, apoi punctul în care valoarea lui k este deloc. temperaturile atinge un maxim și, în final, punctul în care atinge un minim; acesta din urmă corespunde monohidratului sau acidului sulfuric normal. Cel mai înalt punct (maximum) nu corespunde la nimic mai mult de doi

hidrat ($H_2SO_4H_2O$). Acest compus este o substanță care poate fi obținută în stare cristalină.
Din toate acestea, puteți trage concluzia că unele dintre punctele speciale găsite la studierea schimbării ud. greutate, corespund unei anumite compoziții chimice, care este, fără îndoială, confirmată din punct de vedere chimic și există separat cu proprietăți deosebite. În ceea ce privește punctul corespunzător la 30,4% H_2SO_4, de fapt nu cunoaștem un astfel de corp, adică nu trece nici într-un vapor sau într-un solid și nu putem izola un corp cu o astfel de compoziție din soluție. Dar, totuși, unui astfel de punct îi corespunde o anumită formulă de soluție, și anume, reprezintă conținutul de $H_2SO_412H_2O$. Dacă am cunoaște o singură proprietate a acidului sulfuric, nu am putea stabili pe baza ei existența unui corp având o astfel de compoziție și s-ar putea crede că această proprietate nu indică deloc formarea unei combinații chimice definite între apă și sulfuric. acid, dar, totuși, alte proprietăți ale soluțiilor de acid sulfuric indică același punct. Nu voi intra aici în detaliu, pentru că ne-ar conduce la elucidarea altor împrejurări, deși ele prezintă un mare interes chimic și constituie problema actuală. O voi menționa doar în treacăt, presupunând că ai o înțelegere solidă a trecerii curenților galvanici de la cursurile de fizică și poate că tu însuți te-ai angajat în definirea lui i. care se realizează relativ uşor, dar reprezintă totuşi o metodă relativ mai complicată decât observarea bătăilor. greutate. Atât Kohlrausch [30] au investigat acest subiect, iar astfel curba poate exprima modificarea modificării conductivității galvanice. Dacă trasăm de-a lungul aceleiași axe y nu valoarea lui Zr, ci valoarea rezistenței, [se va dovedi că] apa, acidul sulfuric anhidru și monohidratul nu conduc curentul. Numai prin adăugarea de acid sulfuric în apă crește conductivitatea și atinge un anumit maxim în același punct (30,4%) și, de asemenea, în același punct, ca pentru constanta k, atinge un al doilea maxim.

Vă atrag atenția asupra faptului că nu ar exista integritate în subiectele de cunoștințe fizice, chimice și mecanice dacă nu am avea

încredere că un anumit tip de combinație mecanică a mișcării și raportul dintre masele elementare de substanțe depinde de modul în care, pe de o parte, acțiunea chimică a acestei substanțe asupra altora, deci [pe de altă parte] și relația și schimbarea tuturor proprietăților fizice. În consecință, prima consecință elementară a acestei unități de cauze este că toate proprietățile trebuie să fie în mod necesar într-o anumită dependență strictă. Studiul soluțiilor este cel mai bun mijloc de a face acest lucru clar celor care nu au încredere în gândurile a priori, care nu pot fi condamnate, deoarece acestea au fost adesea eronate. Cine dorește, după cum se spune, să se convingă de fapte sau să deducă din observații această consecință inductivă pentru a convinge de acest lucru, poate recurge cel mai bine la soluții, deoarece în ele se descompun aceleași principii constitutive în toate proporțiile posibile. iar schimbări de tot felul există. Prin urmare, studiind aceste proprietăți, putem găsi cu ușurință dependența lor. Nu există nicio îndoială că există o dependență între expansiune și conductivitate galvanică, precum și alte proprietăți, precum și rotația planului de polarizare. Aceleași puncte principale de schimbare vor apărea și în studiile proprietăților soluțiilor de acid sulfuric.
Când o convingere începe să se întărească în două exemple precum eliberarea de căldură și conductivitatea galvanică, atunci apare involuntar întrebarea cum să înțelegem și să înțelegem toate aceste relații atât de complexe. Evident, există o singură cale de urmat. Cea mai accesibilă și mai ușoară trebuie luată ca bază și comparată cu aceasta acele modificări care există pentru proprietățile altora, mai complexe. Acest tip de raționament duce la faptul că dintre toate proprietățile soluțiilor de acid sulfuric și apă, desigur, cea mai simplă și mai accesibilă este schimbarea densității soluțiilor. La aceasta ne întoarcem acum.

Evident, studiind densitatea în sine, trebuie să ne facem o idee despre aceleași puncte care au apărut în căldura degajată, în compresie, aici în conductivitatea electrică și coeficientul de dilatare, precum și alte proprietăți ale soluțiilor de acid sulfuric. De aceea am vrut să vă clarific conceptul de fenomene care există aici, că proprietatea fundamentală, adică schimbarea în ud. greutatea, reprezintă o valoare extrem de ușor de observat și pe care oricine o poate obține cu ușurință singur și, prin urmare, al cărei studiu poate contribui la știință.
JURAT.
În acest exemplu cu acid sulfuric, aș dori să arăt că pentru orice alt organism în studiul modificărilor densității unei soluții cu compoziție, vom studia unele proprietăți fundamentale, vom vedea dependența proprietăților chimice, vom înțelege relația dintre compoziţia fizico-chimică şi mecanică a materiei există.
Revenind la densitățile soluțiilor de acid sulfuric, consider că este posibil, după acele câteva note istorice despre care am vorbit data trecută, să evit istoricul subiectului și să raportez direct rezultatele, a căror comparație este o comparație a informațiilor corectate în toate privinţele privind modificările densităţii soluţiilor de acid sulfuric cu modificarea compoziţiei. Este clar că legea empirică este cel mai bine exprimată grafic și, prin urmare,

graficând procentul de acid sulfuric pe axa absciselor și bătăile pe axa ordonatelor. greutate, obținem o curbă care va reprezenta

rezultatul observației. O curbă similară pentru acidul sulfuric nu prezintă altceva decât două puncte speciale; iar in ud. greutatea nu va fi puncte speciale. La început, curba merge ușor concavă, apoi ușor convexă, atinge un maxim și apoi coboară.
Aceasta înseamnă că există două puncte remarcabile: un maxim relativ și un minim relativ. Maximul îi corespunde (aproape de restul apei care rămâne după evaporarea sau distilarea acidului sulfuric, adică cea mai mare densitate corespunde doar celei mai durabile compoziții [31] dintre apă și acid sulfuric.
În consecință, rezistența [chimică] și densitatea sunt interconectate, precum și alte proprietăți, adică din nou aici se confirmă legătura generală dintre relațiile fizico-chimice și alte relații, ceea ce arată principalul rezultat al studiilor noastre și care sugerează aici principiul unic existent. pentru a înțelege tot felul de detalii, așadar, nu există puține instrucții în rezultatul direct al observațiilor. Totuși, această curbă reprezintă concavități și convexități și modificări departe de a fi modificări în linie dreaptă; și întrucât acest tip de schimbare în cursul curbelor poate fi investigat, [atunci când] se studiază diferențele exacte inerente curbelor și acele modificări diferențiale care există în raport cu acestea, este necesar și aici să analizăm această curbă pentru a începe acest lucru. fel de studiu.
Și de dragul acestui ultim obiectiv, vă prezint curba, dar într-o altă formă. Din cursul de matematică, știți că există o dependență a curbei diferențiale de integrală,

și ceva asemănător avem în special [aici]. Dar voi încerca să fac vizibile aceste proprietăți fără a intra în subtilitățile construcției geometrice. Să luăm următoarea relație simplă. La urma urmei, pentru fiecare punct al acestei curbe, va fi cunoscută o valoare, care este un procent \u003d p și o valoare s. Prin urmare, despre r
pentru fiecare punct găsim următoarea valoare: —-— , iar semi-S — $0
Fiecare concentrație are propria sa valoare, ale cărei modificări pot fi investigate și care pot fi reprezentate grafic în același mod ca și alte curbe.
Aici se remarcă două puncte principale: un maxim relativ și un minim relativ. Maximul care aparține acidului sulfuric [slab] este de aproximativ 138. Minimul este de aproximativ 110. Aici devine evident că minimul corespunde unui anumit dihidrat. Maximul relativ, după cum se poate observa din desen, corespunde nu numai unei soluții apoase slabe de acid sulfuric, ci și monohidratului. Pentru a înțelege ce este în joc aici, trebuie să cunoaștem următoarele: nu există nicio îndoială a priori, iar studiul subiectului indică faptul că substanțele care compun soluția sunt echilibrate. Apă și acid sulfuric
ca egali apar in solutie, iar daca este asa, atunci cu o cantitate mai mare de acid sulfuric si o cantitate mica de apa, observam ca existenta acestui maxim este deosebit de puternica; dar nu este de mirare că este adevărat și invers, cu o cantitate mare de apă și o cantitate mică de acid sulfuric, ne putem aștepta la existența aceluiași lucru. Lenz și

Kohlrausch au subliniat că în rezistența în timpul trecerii unui curent există o particularitate de același fel, asupra căreia nu vreau să mă opresc. În mod similar, această curbă indică, de asemenea, puncte caracteristice proeminente. Putem lua o altă curbă, puncte chiar mai ascuțite înainte
setare; aceasta este tocmai curba care reprezintă derivatele aceleiași curbe, adică o denotă pentru cei familiarizați cu calculul diferențial. Dar această amploare poate fi înțeleasă în general; deoarece aceasta este așa-numita derivată. La urma urmei, ud. greutatea se modifică cu conţinutul p \ el sau
Biblioteca „Runpverse”
PRELEZA XI
_ 365
se ridică sau coboară. Prin urmare, această valoare va varia de la magnitudinea modificării bătăilor. greutatea cu aceleași modificări de compoziție sau cu aceeași creștere procentuală va fi diferită. Prin urmare, această derivată nu va afișa nimic mai mult decât un increment de bătăi. greutate corespunzatoare cresterii procentului de acid sulfuric. Poate fi reprezentat ca o curbă și reprezintă următoarele:
ÏΓρ=β 00β
6 USD
%
Apare aici un punct singular, care corespunde unui corp foarte specific, și anume trihidratul [32] $H_2SO_42H_2O$.
Deci, studiul tuturor proprietăților, precum și al densității, arată că modificarea proprietăților atinge o claritate deosebită, expresivitate, caracteristică cu anumite compoziții chimice specifice sau cu anumite rapoarte specifice de molecule. Acesta este rezultatul pe care am vrut să-l întăriți.
Biblioteca „Runivers”
PRELARE CHI
Să ne întoarcem acum la latura generală a subiectului, rămânând totuși pe acel exemplu special ales pentru a face cât mai clară latura generală a subiectului. Studiind oud. greutățile și volumele aparținând soluțiilor de acid sulfuric, precum și celelalte proprietăți ale acestora, observăm aici ceea ce numim puncte singulare, adică, în funcție de compoziția soluției, se observă modificări speciale ale volumelor [și] bătăilor. solzi cu modificarea compoziției soluției; într-un fel sau altul, de-a lungul curbei are loc un anumit tip de schimbare, de exemplu, se atinge un maxim, direcția curbei devine convexă sau se observă o întrerupere rapidă etc.
De exemplu, permiteți-mi să reamintesc cel puțin împrejurarea că luând procentul din compoziția soluțiilor și împărțindu-l la diferența dintre bătăi. greutățile soluției și apei -2-, am obținut o curbă, care, după cum vedem
5-0 USD
divide, mai întâi se ridică, merge în linie dreaptă și apoi se îndoaie * în final, formează o fractură și astfel reprezintă trei puncte: un maxim, un minim și o fractură. În același mod, în toate celelalte proprietăți trebuia să se vadă puncte singulare.
În primul rând, observăm următoarele: dacă amestecăm mecanic două corpuri, de exemplu, două gaze, în toate proporțiile posibile, atunci nu se obțin puncte speciale. În consecință, acesta este, în termeni generali, un indiciu că ar fi incorect și inconsecvent cu realitatea să se caute un amestec mecanic simplu de particule în soluții. Dar care

este esența problemei aici? Dacă nu este o potrivire mecanică a particulelor,.

dar un anumit tip de acțiune chimică a particulelor între ele, atunci putem fi pe deplin convinși de acest lucru, deoarece izolăm acest corp și îl avem în mâinile noastre cu anumite proprietăți, ca unul independent. Deci, atunci când acidul acetic cu [alcool] formează inițial o soluție, apoi un compus chimic, și se obțin eter și apă, și putem izola eterul și îl studiem într-o formă complet independentă, suntem convinși că a existat o substanță chimică. proces aici. La fel este și în cazul nostru al acidului sulfuric. Există trei corpuri aici care pot fi obținute separat cu caracteristici și proprietăți independente speciale, iar aceste trei corpuri corespund exact punctelor speciale, adică acelor puncte ascuțite și proeminente care pot fi observate atunci când se examinează modificarea proprietăților cu o modificare a compoziției. . Aceste trei corpuri sunt: acidul sulfuric H_2SO_4, care se numește de fapt acid sulfuric normal, este punctul cel mai ascuțit și corespunde substanței cele mai ascuțite. Dar observăm (acest lucru este extrem de important de remarcat pentru a înțelege istoria soluțiilor) că această substanță a fost recunoscută din timpuri imemoriale și, între timp, a fost descoperită pentru prima dată în 1859 de Marignac în stare pură, și înainte de sulfuric. acidul era considerat o substanță care conținea o anumită cantitate de apă. În consecință, deși chimia reprezintă o anumită existență reală, cu toate acestea, se poate spune că ei recunosc, au recunoscut și vor recunoaște ceea ce nu se simte direct într-o stare independentă. Cel mai bun exemplu este fluorul, care abia anul trecut a fost obținut într-un stat independent, iar independența sa completă a fost întotdeauna, fără îndoială, recunoscută. Realitatea, desigur, se cere, dar nu este singurul criteriu pentru credințe. Și acest acid monohidrat se obține într-un mod special, adică se adaugă apă la acidul anhidru și, lăsându-l să se cristalizeze, acest corp se obține ca substanță independentă.
Este clar că este un corp cu totul special, în niciun caz cu corpuri învecinate, care dau o soluție care nu poate fi amestecată.

disponibilă. Dar dacă la această substanță adăugăm anhidridă sulfuric, τσ ne vom apropia de acidul pirosulfuric, iar aici vom observa o serie de proprietăți care indică faptul că între acidul sulfuric și anhidrida sulfuric se formează un fel de compus chimic, și anume, acidul pirosulfuric, care conține, pe lângă acidul monohidrat, încă anhidridă sulfuric SO_3 și reprezentând un compus cu acesta. Anhidrida sulfurica este mai grea decat hidratul sulfuric [acidul], iar adaugarea de anhidrida sulfurica creste sp. greutatea acidului sulfuric, astfel încât acest fenomen secundar este normal; dar dacă se adaugă puțină apă la acidul sulfuric (monohidrat), atunci nu se observă nicio scădere a bătăilor. greutate (cum ar trebui, deoarece apa este mult mai ușoară decât acidul sulfuric) și o creștere a bătăilor. greutate. Din cauza faptului că acest lucru se face, din această cauză, acest punct este caracteristic, deoarece adăugarea atât a apei, cât și a anhidridei sulfurice mărește bătaia. greutate; de aceea, cu un continut cunoscut de acid sulfuric, curba releva anumite umflaturi sau puncte. Am

subliniat o curbă, dar aceasta se vede în toate celelalte curbe. Deci, atunci când acidul sulfuric este amestecat cu apă, cu aproximativ 2 ° / 0 apă (H_2SO_4 NU), o substanță cu cea mai mare sp. greutate. Daca adaugam apa, atunci batem. greutatea va scadea, vom adauga anhidrida sulfurica - va fi si scaderea batailor. greutăți, adică va exista un punct [singular]. Acest corp poate fi obținut fie prin evaporarea apei din soluțiile cele mai slabe, fie prin evaporarea anhidridei sulfurice din soluțiile cele mai puternice, adică acest corp rămâne întotdeauna după evaporare, prin urmare, poate fi obținut efectiv, dar nu reprezintă simplitatea compoziției chimice. Între un număr mare de particule dintr-o substanță și un număr mic de altă substanță, există anumiți compuși, în unele cazuri cristalini.
Pentru a indica faptul că astfel de compuși sunt cunoscuți, este suficient să spunem că un număr de compuși au fost obținuți din cloroform [și] sulfură de carbon. De exemplu, acidul carbonic cu apă dă, după cum au arătat studiile lui Vroblevsky, cristale.

un compus natural, dar care există doar în anumite condiții de presiune și temperatură, cu modificări ale acestor condiții [...] [33], deși compusul acidului sulfuric cu 2°/0 apă poate fi izolat, dar metoda de obţinere nu permite să-l aibă în stare pură să-i stabilească compoziţia chimică. Marignac dă această compoziție, care poate fi reprezentată ca: $H_2O10H_2SO_4$. Nu sunteți surprins de o astfel de combinație, deoarece cunoașteți și alți astfel de compuși, în care, cum ar fi, de exemplu, alaun, 24 de particule de apă de cristalizare cad pe o particulă de sare anhidră. Dar soluțiile oferă șanse în ambele sensuri: apa este la acidul sulfuric la fel ca acidul sulfuric este la apă, iar dacă la acidul sulfuric se poate adăuga o masă de apă, atunci se poate adăuga o masă de acid sulfuric în apă; pe de o parte se va obtine apa de cristalizare, iar pe de alta parte se va obtine acid sulfuric de cristalizare. Acesta este al doilea corp, care, deși izolat, dar a cărui compoziție nu este ferm stabilită și insuficient elucidată prin analogii, este un hidrat permanent.
Al treilea corp este dihidratul $H_2SO_4H_2O = H_4SO_5$. Această substanță cristalizează foarte bine, poate fi obținută în cristale uriașe, în care aproape că nu se pot obține săruri; și dacă pur și simplu luați aproximativ 18 părți de apă la acid sulfuric la 100 de părți în greutate, sau aproximativ 15 părți, deoarece există apă în acid sulfuric și o puneți la rece, atunci întreaga masă se va cristaliza și dacă lichidul se scurge, apoi din masa de repaus cu răcire atentă, se pot obține cristale de dimensiunea întregului borcan. Acesta, s-ar putea spune, este un corp complet definit, care poate fi izolat și căruia aici îi corespunde minimul. Același lucru se observă în alte cazuri, când se familiarizează cu alte proprietăți ale acidului sulfuric.
Dar există puncte între soluțiile de acid sulfuric care nu corespund unor corpuri solitare până acum și care, în consecință, ne fac să vedem, studiind proprietățile soluțiilor, asemenea corpuri chimice care, poate, nu pot avea nici măcar o existență separată și care, cu toate acestea,

corespund unor puncte speciale. Din aceasta este necesară în cadrul soluției să aibă loc, existența acelor corpuri care sunt izolate, ca pt Se formează TBfrpax și cred că fenomenele sunt aceleași pentru cei care nu se pensionează.
Astfel, conform acestor proprietăți, este punctul corespunzător la 100 de părți de apă la 1 parte de acid sulfuric. De exemplu, atunci când se studiază cantitatea de căldură, acest punct reprezintă reducerea și eliberarea maximă de căldură în timpul formării soluțiilor de acid sulfuric. Același punct se manifestă și în alte proprietăți ale soluțiilor de sulf-U și ds
fără acizi, și anume într-o curbă care se modifică rapid odată cu schimbarea soluției. Acest punct este pronunțat.
Există și o substanță specială $H_2SO_4H_2O$; după compoziţia sulfului este compoziţia
ny, dar știți că prin adăugarea de apă, oxigenul poate fi transformat într-un reziduu de apă, care este monoatomic; prin urmare, în locul fiecărui atom de oxigen vor exista 2 reziduuri de apă, iar compusul $S(HO)_6$ se va obține din anhidrida sulfurica. Un astfel de acid este teoretic forma finală, trihidratul, care poate fi de așteptat cu aceeași claritate ca și monohidratul și dihidratul. Monohidrat și dihidrat cristalin
punct, caracteristic prin aceea că îi corespunde este un acid, care poate fi de așteptat anhidridă, deoarece anhidrida sulfuric este SO_3 și conține oxigen - un element diatomic
sunt studiate, dar acest hidrat nu se obține într-o stare separată. După aceea, a fost imposibil să se afirme deloc că nu a existat, ci, dimpotrivă, se putea și ar fi trebuit să o recunoască, iar realitatea a justificat presupunerile. Deși nu avem acest dihidrat individual, asta nu înseamnă că acest organism nu există în sine.
Examinarea, în orice detaliu doar într-un singur caz (la fel ca în toate celelalte), arată că în soluțiile de apă și acid sulfuric se formează un anumit punct, existent separat, corespunzător unei anumite compoziții, care, în consecință, [anumite compoziții] se transformă a fi aplicabile studiului soluțiilor [ca ή] aceleași legi ale anumitor

compuși, pe care soluțiile par să le contrazică fundamental.
Înainte de a trece la analiza acestei părți a subiectului, consider că este necesar ca persuasivitatea celor de mai sus să acorde atenție faptului că, dacă o anumită compoziție nu este obținută separat de soluții, atunci validitatea constatării acesteia este confirmată de faptul că punctele singulare corespunzătoare acestuia se repetă la studiul multor proprietăți. De exemplu, o modificare a volumului și cantității de căldură și a derivaților bătăilor. greutățile [în] procente din compoziție indică în mod egal trihidratul; iar această coincidență a diferitelor proprietăți convinge, desigur, că suntem în domeniul relațiilor chimice.
Dar să privim problema din următorul punct, din care este posibil și chiar necesar să ne imaginăm un anumit tip de relații chimice care se manifestă în general prin formarea anumitor compuși chimici, aproximativ vorbind, în salturi. Dacă, de exemplu, o masă de azot este combinată cu oxigen și formează, de exemplu, protoxid de azot, atunci, dacă adăugăm oxigen, atunci un corp special nu va apărea până când masa de oxigen se dublează - atunci se va obține oxid nitric, sau va crește de trei ori, - atunci acidul azot anhidridă va funcționa. În soluții, dimpotrivă, deși avem indicii [ale] anumiți compuși chimici, există și

tot felul de relații între corpul dizolvat și solvent, adică soluțiile aparțin clasei așa-numiților compuși nedeterminați care diferă de cele certe. Acele trec prin salturi binecunoscute, iar acestea, în toate proporțiile posibile, pot forma un corp omogen. Ce se întâmplă aici? Pe de o parte, vedem o diferență fundamentală: unul este supus relațiilor atomice, celălalt pare să nu fie supus. Dar pentru prima dată vedem în ea manifestarea acelorași forțe, aceleași relații chimice definite. Aici este sarcina principală a soluțiilor: aici devine evidentă importanța pe care o are studiul soluțiilor pentru înțelegerea generală a tuturor tipurilor de relații chimice.

sheny. În esență, și în toate celelalte cazuri, se observă același lucru.
Dacă luăm azot și oxigen în raporturi medii între protoxid de azot și oxid, atunci se formează o anumită cantitate de oxid și protoxid de azot: prin urmare, prin izolarea acestor corpuri, protoxidul de azot poate fi separat de oxid, de exemplu, protoxidul de azot se dizolvă în apă , oxidul nu se dizolvă; protoxidul de azot nu este absorbit de sulfatul de fier, dar oxidul este absorbit. Prin urmare, datorită acestor proprietăți, ele pot fi izolate. Aici, putem spune, vedem că în unele cazuri se poate pensiona, iar în altele este imposibil.
Unde, ne întrebăm, ar trebui să căutăm cheia pentru înțelegerea acestor relații complexe? Cheia pentru a înțelege acest lucru este disocierea. Dacă este timp, atunci voi încerca să iau în considerare acest fenomen separat, cu detalii deosebite, iar acum voi încerca doar să explic ce legătură există aici, ce relație.
Dar pentru . Pentru ca esența explicației să devină complet clară, vom privi din acest punct de vedere. Tot ceea ce știm despre structura materiei din punct de vedere chimic, fizic și mecanic ne duce la concluzia că niciodată, în realitate, în niciun corp, în nicio parte a acestuia, nu numai în partea măsurabilă, ci și în moleculă sau într-un unitate chimică imaginară în care substanțele pot fi reprezentate ca descompuse, nu există repaus absolut.
Toate corpurile cerești pot fi imaginate dezintegrate în sisteme asemănătoare sistemului solar. / În nicio parte a niciunui corp, nu se poate imagina odihnă; nu există odihnă, dar există o combinație a acestor corpuri, pentru că corpul nu este altceva decât o repetiție, sau o combinație a aceluiași tip de sisteme, care se repetă de un anumit număr de ori în corp, așa cum soarele nostru se repetă la infinit în Calea Lactee, care, atunci când este privită printr-un telescop, este compusă dintr-o multitudine de sori, printre care soarele nostru cu sistemul nostru de afișare

ar fi exact aceeași unitate pe care o reprezintă fiecare unitate din Calea Lactee.
În organism, sisteme similare se repetă de nenumărate ori cu uniformitate completă. Orice parte a corpului cristalin este luată, peste tot există aceeași relație între apă și sarea anhidră. Prin urmare, este același sistem, repetat de multe ori. Dar dacă unul și același sistem poate fi repetat de mai multe ori, atunci de ce nu ar trebui să se repete combinațiile de sisteme într-un anumit fel, așa cum

vedem în natură. Iată principalele indicații către posibilitatea înțelegerii soluțiilor.
Dar să mergem mai departe pentru a înțelege esența problemei. Acele forțe care leagă particulele individuale pentru a forma noi întregi, sau acele forțe care se manifestă prin actul combinațiilor chimice, sunt: combinarea, descompunerea și substituția. Particulele întregi intră în combinație: de exemplu, anhidrida sulfurică cu apă sau clor cu etil etc. Forța care atrage la această legătură, așa cum se arată prin cantitatea de căldură eliberată și întregul ansamblu de relații, este atât de diferită încât, invers, , există corpuri care se descompun cu degajarea de căldură, iar altele cu absorbția căldurii. În mod obișnuit, corpurile care se descompun prin absorbția căldurii sunt corpuri solide. Dacă ar fi să se descompună singure, ar produce frig. În relațiile chimice obișnuite, acest lucru nu este observat niciodată, adică procesele chimice sunt observate în direcția dezvoltării căldurii. De exemplu, descompunerea apei la temperatura obișnuită nu ar putea fi realizată altfel decât prin producerea de răcire. În formarea soluțiilor, exact așa se întâmplă: știm fie degajarea căldurii, fie absorbția acesteia.
Acum vreau să subliniez cele mai esențiale, din care combinația acestor relații este clară. Să presupunem că aducem corpurile A și B în contact reciproc, atunci interacțiunea dintre ele nu începe la nicio temperatură. Există o astfel de limită a temperaturilor scăzute la care interacțiunea acestor corpuri nu are loc. Deci, sulful și fierul pot fi lăsate împreună

în amestecare și între ele nu va fi unire; ai nevoie de căldură roșie pentru asta. Oxigenul și hidrogenul pot fi amestecate, dar apa la temperatura obișnuită nu. Imaginați-vă că am luat corpurile A și B, aduse la o asemenea temperatură la care începe legătura. În unele cazuri, o temperatură obișnuită este suficientă pentru aceasta și [uneori] este nevoie de una mai mare; aceasta este temperatura de la începutul combinațiilor sau începutul disocierii, astfel încât corpurile A și B la această temperatură, după o limită de temperatură inferioară, vor începe să se combine. Când se atinge această temperatură de la începutul conexiunii, înseamnă că astfel de condiții (cu mobilitatea particulelor sau a atomilor de particule) în care A și B și conexiunea lor AB pot exista separat,
Din aceasta rezultă logic și clar acea lege clară a conceptelor de disociere că temperatura de la începutul combinației este temperatura de la începutul descompunerii, adică, cu alte cuvinte, oxigenul și hidrogenul nu se combină la temperatura obișnuită, ci apa. nu se descompune nici la o asemenea temperatura; la o temperatură de aproximativ 1000 ° oxigenul și hidrogenul se combină, dar se descompune și apa. În consecință, într-o anumită limită de temperatură, apare un decalaj în care mișcarea este posibilă atât pentru corpurile independente A și B, cât și pentru un sistem de combinații de corpuri A și B sau combinația lor; aceasta este temperatura limita de disociere. Evident, dacă avem corpuri solide, atunci trebuie să le aducem la temperaturi ridicate pentru a le aduce în această stare, în care este atinsă limita de disociere. Așa cum pot exista corpuri separate, la fel pot exista și sistemele lor, dar cu cât forța care menține legătura lor este mai slabă, cu atât această temperatură [de începutul disocierii] poate scădea din ce în ce mai mult. În consecință, putem avea astfel de

corpuri care la temperatura obișnuită sunt în limitele disocierii, adică. sunt în asemenea condiții de temperatură la care atât corpurile A și B, cât și AB și diverși compuși definiți A [și] B pot exista între ele.

Aici, în primul rând, cel mai esențial lucru care trebuie înțeles în legătură cu soluțiile este că soluțiile sunt substanțe determinate de forțe slabe și în condiții de disociere și, prin urmare, ar trebui comparate numai cu acei compuși specifici care se află în condiții de temperatură. .disocierea. Dacă comparăm soluții cu compuși chimici definiți obișnuiți care sunt sub temperatura limită de disociere, atunci vom face eroarea principală. Dar acum trebuie să fim convinși că soluțiile sunt compuși ai corpurilor. în limita disocierii. Este necesar să amestecați un corp solubil cu un solvent, se formează o soluție; dar merită să scădeți temperatura acestei soluții, are loc descompunerea; apa este eliberată sub formă de gheață, iar dacă soluția a fost saturată, se eliberează o sare sau un corp dizolvat, adică, cu alte cuvinte, la temperatura obișnuită, soluțiile se află în temperatura de disociere. Mai mult, atunci când temperatura este scăzută, se instalează un astfel de compus, care, totuși, va rămâne la temperatura de descompunere și, prin urmare, se va descompune ușor; astfel sunt compușii sărurilor solubile cu apa de cristalizare, orice compuși ai acidului sulfuric sau anhidridei sulfurice cu apă. ,
Înțelegând soluțiile în acest sens, întrebarea este, cum putem înțelege totalitatea acelor relații care există aici? Acest lucru poate fi spus în cel mai simplu mod: totalitatea acestor substanțe va fi exprimată ca o asociere complexă de particule. Într-o soluție există un echilibru mobil între corpurile combinate și cele care se descompun, între formarea și dezintegrarea constantă, ca să spunem așa, a compușilor combinați. De aceea soluția nu reprezintă un semn al unui compus chimic, de aceea se formează în ea puncte speciale, care, cu anumite rapoarte de materie, formează modificări bruște ale proprietăților.
Sper că aceste concepte generale de soluții vor deveni și mai clare atunci când vom trece la prezentarea fenomenelor de disociere, pentru că înțeleg că pentru următorul

cunoașterea fenomenului de disociere, toate relațiile care există aici nu vor rămâne în totalitate clare, dar înainte de a mă apuca de acest subiect, voi încerca să dau câteva capitole mai speciale din dinamica chimică, deoarece ceea ce am spus până acum a fost legat de la statica chimica,
Într-un astfel de curs este imposibil să prezinți sistematic, ci doar [să dam] pasaje din statică, în același mod voi încerca să raportez câteva gânduri fragmentare din dinamică.

STUDIU
SOLUȚII APOSE DUPĂ GREUTATE SPECIFĂ

Biblioteca „Runivers”
amintirea mamei,
Maria Dimitrievna Mendeleeva

Acest studiu este dedicat memoriei mamei ultimului copil. Îl putea hrăni doar prin propria ei muncă, conducând o afacere din fabrică; crescut prin exemplu, corectat de dragoste și, pentru a da înapoi științei, l-a scos din Siberia, cheltuind ultimele mijloace și puteri. Murind, ea a lăsat moștenire: să evite auto-amăgirea latină, să insiste în muncă, și nu în cuvinte și să caute cu răbdare adevărul divin sau științific, căci a înțeles cât de des dialectica înșală, cât de mult trebuie învățat și cu ajutorul ajutorului. a științei fără violență, cu dragoste, dar ferm, se elimină prejudecățile, neadevărurile și erorile și se realizează următoarele: protecția adevărului dobândit, libertatea dezvoltării ulterioare, binele comun și bunăstarea interioară.
Legămintele mamei sunt considerate sacre
D. MENDELEEV
oct. 1887.

CUVÂNT ÎNAINTE
Soluțiile constituie o problemă importantă a științei naturii care nu a fost încă rezolvată, deoarece, fiind compuși chimici, nu respectă legile atomismului sau raporturilor multiple și nu reprezintă astfel de salturi și rupturi, deoarece anumiți compuși chimici se disting în mod deosebit . De aceea, la aplicarea și dezvoltarea teoriei atomice, în chimie fie trec soluții în tăcere, fie vorbesc despre ele ca pe un amestec mecanic de particule eterogene, similar acumulării de particule omogene în corpuri omogene. În ambele cazuri nu se prevede nimic în soluții, sunt studiate, dar nu sunt posedate, deși sunt folosite la fiecare pas.
De mai bine de douăzeci de ani acest subiect m-a ocupat profund, iar în mine crește convingerea că, pentru a înțelege soluțiile, trebuie să le studiem predominant și cu acuratețe oudul. greutatea, ca proprietate mecanică cea mai ușor de măsurat, în plus, este din partea diferențială, adică modificarea bătăilor ar trebui studiată. greutate cu o modificare a conținutului! Observând acum, cu această metodă de studiere a soluțiilor, „punctele singulare”, discontinuitățile și influența produsului de mase, caracteristic anumitor compuși atomici, mi-am întărit înțelegerea naturii soluțiilor, reducându-le la cazuri obișnuite de substanțe chimice. interacțiunea și la anumiți compuși atomici ca - poate identici - cu compușii care conțin apă de cristalizare, iar în aceasta văd concluzia principală a cercetării mele. Dar teoria soluțiilor este încă departe. trebuie sa

încercați diferite ipoteze, iar a mea este una dintre posibile, care mi se pare acum cea mai capabilă să satisfacă stocul de date existent. M-am considerat că nu am dreptul să-i amân expunerea până când s-a rezolvat ceva mai încrezător, pentru că o soluție exactă și neîndoielnică nu poate fi dată decât prin munca cumulativă a multora, sub influența unor ipoteze mai mult sau mai puțin dezvoltate, din care teoria de soluții ar trebui dezvoltate. Ea le va prezice proprietățile.
Nu este prima dată când densitatea soluțiilor apare aici ca metodă de studiere a naturii soluțiilor. Langberg, Kopp, Kremere, Thomsen, Vertelo și mulți alții s-au ocupat deja de acest subiect, dar mi se pare că aici este pentru prima dată punctul de vedere particular din care îmi sunt prezentate schimbările în oud. greutate cu modificarea compoziției. Așa se explică atât neajunsurile muncii mele, cât și

încetineala cu care a mers înainte, deși am abandonat deocamdată dezvoltarea personală a laturii experimentale a subiectului pentru a avea o mai mare libertate de alegere și judecată. Cititorii vor vedea în prezentare, în special în primele trei capitole, cum eforturile mele sunt strâns legate de ceea ce s-a făcut până acum, iar acum voi încerca să transmit în câteva cuvinte ideea mea de soluții și de soluții. metode prin care am încercat să le facilitez viitorilor cercetători să folosească ud. ponderile soluțiilor atât pentru teoria lor cât și pentru aplicarea practică. Dacă părerile mele se dovedesc a fi incorecte, atunci poate că concluziile mele numerice, referitoare la soluții studiate anterior de mine, dar negeneralizate, vor ajuta la găsirea celor mai corecte opinii și îmi vor permite să evit pe cele eronate care apar atât de ușor la început. prima abordare a soluțiilor, deoarece un obiect este încă întunecat și de-a lungul complexității este extrem de dificil.
Interacțiunea substanțelor este determinată de forțele inerente părților lor cele mai mici, adică de acele mișcări în care se află atomii elementelor - în interiorul particulelor și particulele în sine, care formează substanța. Pare încă mortal doar pentru că legile care guvernează mișcarea particulelor și atomilor limitează aria posibilelor mișcări, precum legile mișcării.

Influențele corpurilor cerești sunt înfrânate de sistemele lor. Da, planete! cu sateliții și cu soarele formează invariabil un întreg, în cadrul căruia au loc însă cele mai diverse mișcări. Totalitatea lumilor sau Calea Lactee, ca o colecție de particule, pare doar a fi complet nemișcată. Mișcarea regulată a părților în ansamblu, aparent nemișcate și moarte, este un caz special de echilibru mobil. Întreaga lume se află în această stare de echilibru fluid.
Masele de corpuri eterogene, aduse în contact unele cu altele, pot rămâne neschimbate în sistemele sau particulele lor sau pot da noi sisteme sau particule. În acest din urmă caz, are loc un act de schimbare chimică, apar noi particule, alte echilibre mobile. Aceeași modificare a echilibrului mobil poate avea loc fără influența corpurilor străine, cel mai adesea dintr-o schimbare de temperatură, deoarece căldura, modificând furnizarea de putere vie de mișcare, poate servi la perturbarea echilibrului mobil anterior și poate cauza condiții pentru formarea altor sisteme sau reorganizarea amplasamentului initial.piese. Acesta este motivul disocierii. Chiar și acțiunea chimică a corpurilor eterogene, după cum arată experiența, are loc numai atunci când starea de temperatură a substanțelor este cunoscută. Prin urmare, modificările chimice și între ele compușii depind la fel de mult de natura atomilor, cât și de temperatură. De aceea, disocierea, așa cum a arătat de la început Heinrich Saint-Clair Deville, are atât de multe asemănări cu evaporarea.
Așa cum există lichide cu diferite grade de volatilitate sau gaze cu diferite temperaturi de lichefiere, tot așa ar trebui să fie de așteptat și compuși chimici complecși cu cele mai diverse temperaturi ale debutului disocierii. Până acum nimeni nu a observat silice sau var în stare de disociere, probabil doar pentru că începutul ei pentru aceste corpuri se află deasupra temperaturilor accesibile experienței. Apa se disociază deja la 800 ° C, în timp ce tetraclorura de sulf și masa altor corpuri la temperaturi sub 0 °. Acestea, cel mai probabil, și toate cele definite complexe

nye corpuri care se formează în timpul unei acțiuni chimice numite dizolvare.

Disocierea poate apărea în toate stările materiei. Opa este cel mai bine văzută și studiată atunci când cel puțin unul dintre corpurile de intrare sau formate este gazos. Dar, desigur, disocierea poate apărea chiar și în solide, în special în lichide, adică în cazul în care sistemele inițial și final rămân în formă solidă sau lichidă. Cum altfel se poate explica cel puțin călirea sau revenirea oțelului? Căci nu există nicio îndoială că distribuția chimică se modifică în acest caz, în timp ce starea solidă este păstrată. În solide, și cu atât mai mult în lichide, trebuie recunoscută - chiar și prin experiență - mobilitatea pieselor de același fel ca și în gaze, unde mișcarea independentă a pieselor se dovedește cu ușurință în cel mai evident mod. Soluțiile sunt sisteme lichide de disociere formate din particule dintr-un solvent, un corp dizolvat și acei anumi compuși instabili, dar exotermici, care apar între ele, unul sau mai mulți, în funcție de natura principiilor constitutive.

Un corp complex la temperaturi sub debutul disocierii rămâne neschimbat chimic, dar la temperaturi mai ridicate, adică la temperaturi de disociere, un corp complex nu numai că se descompune în principiile sale constitutive, ci se formează și din acestea. Aceasta înseamnă că atunci între numărul de particule libere și particule în conformitate cu mișcarea sau conectarea, se stabilește un echilibru mobil. Trebuie reprezentat ca variabil cu temperatura și masa relativă în așa fel încât, pe măsură ce temperatura crește, numărul de particule libere ale principiilor constitutive să crească și, pe măsură ce temperatura scade, aceasta să scadă până la punctul în care la limita cea mai inferioară de disociere, toate particulele care se pot combina formează un corp complex. La o anumită temperatură, dacă este mai mare decât cea disociativă, cea inițială, un anumit număr de particule ale unui corp complex se vor descompune, cealaltă parte va rămâne în compus. Înseamnă că obținem o asociere de diferite particule: AB, A și B. Dacă ieșim din LiV sau din AB, - numărul relativ de particule AB și A

iar B va fi la fel. Dar se poate schimba dacă, luând un număr mai mare A, nu creștem B, deoarece particulele adăugate A, care nu găsesc masa corespunzătoare a particulelor B, vor modifica rezerva de forță de muncă, frecvența de apropiere pi, prin urmare, cantitatea relativă de AB, adică nedescompusă sau în funcție de particulele în mișcare ale unui corp complex A B. Așa mi se pare soluția. El asociază particulele de solvent și compusul său instabil, disociat, cu corpul dizolvat și, prin urmare, particulele acestuia din urmă. La temperatura obișnuită, acești compuși apar și la ea sunt distruși. Particulele de solvent, în acest moment în legătură, în momentul următor pot fi eliberate pentru a intra din nou în mișcare consonantă cu particulele dizolvate. Există încă multe puncte neclare, dar mai mult din partea teoriei stării lichide a materiei. Partea chimică a dizolvării este desenată clar și necesită consecințe, de exemplu: 1) modificarea densității trebuie să fie proporțională cu produsul maselor, adică ar trebui exprimată prin funcții parabolice între anumiți compuși formați în soluții și 2) la temperaturi scăzute, soluțiile se vor descompune în anumiți compuși.

Ambele consecințe pot fi supuse verificării experimentale. Testarea primei este efectuată de ancheta propusă, în timp ce investigațiile de al doilea fel voi încerca să le efectuez atunci când am pregătit mijloacele necesare pentru aceasta și dacă există o oportunitate reală pentru aceasta.
Ideea soluțiilor ca produse ale disocierii anumitor compuși chimici s-a dezvoltat de mult în mintea mea, dar a intrat într-o nouă fază când am început să procesez materialul pe care îl adunasem pentru a stabili date solide despre relația dintre compoziția soluțiilor. iar spul lor. greutate. În primul rând, acest material a trebuit să fie analizat sistematic, și anume, să se facă comparabile reciproc datele diferiților cercetători pentru a ajunge la concluzia cât mai probabilă. Pentru. toate acestea sunt bune. greutățile sunt reduse la cântărire în vid, raportate la apă la cea mai mare densitate, adică la 4 ° C, și comparate la unu-25 D. I. Mendeleev

compozitia ambalajului. La început (Capitolul II, soluții de NaCl) am vrut să accept o temperatură de 20°C ca normală pentru studiul bătăilor. greutate 20°
soluții, adică a vrut să conducă la , apoi (Capitolul III, soluții de H2SO4) au luat 0 ° ca temperatură normală (dus la -£5-), ca cea din care calculul este cel mai simplu pentru trecerea la alte temperaturi, dar în cele din urmă s-a stabilit pe o temperatură de 15°, ca temperatură în jurul căreia există cea mai mare cantitate de date. Prin urmare, toate datele,1 începând de la Ch. IV (soluții alcoolice), dat la . Deoarece oriunde știam datele pentru extinderea soluțiilor, acestea au fost date și prelucrate de mine, este posibil, pe baza datelor pentru , să aflu ritmul. greutatea la alte temperaturi. Aducerea observațiilor existente într-o formă comparabilă și uniformă, împreună cu determinarea efectelor temperaturii (metodele sunt descrise în primele capitole), a fost motivul principal al duratei lucrării, deoarece a necesitat calcule obositoare și uneori complexe, care în majoritatea cazurile trebuiau verificate astfel încât să nu existe erori aritmetice. Multe calcule au trebuit să fie refăcute din nou, pentru că la început am exprimat compoziția în formule chimice, apoi în procente. Cu toată atenția asupra problemei, cu greu am putut evita erorile de calcul, dar mai ales am avut grijă să nu cad în eroarea metodelor și a considerațiilor. Dezvoltarea lor, înlocuirea unuia cu celălalt, testarea a ceea ce el considera cel mai potrivit, a durat tot atâta timp cât calculele pentru a reduce la o unitate, la o temperatură și la aceeași compoziție. Cititorul va vedea comparând cap. II, III și IV, că, de exemplu, pentru a exprima extinderea soluțiilor, am schimbat succesiv tehnicile și am oprit
1 Pentru soluțiile de NaCl, din nou toate datele sunt enumerate în § 116 la ,
15°
iar pentru acid sulfuric în § 142a, astfel încât acum toate soluțiile sunt reduse la.

pe cea pe care o consider cea mai simplă și mai clară. În acest sens, este util să menționez și că, începând cu anul 1883, am intenționat să discut în detaliu datele existente pentru expansiunea soluțiilor apoase

și să stabilesc legi empirice. Încercările de a face acest lucru pot fi văzute din dezvoltarea dată acestui subiect în cap. II. Dar apoi am considerat că este necesar să părăsesc această sarcină, nu numai din cauza lipsei de date exacte pentru limite largi de temperatură, ci mai ales pentru că interesul principal al studiului este relația dintre compoziție și sp. prin greutatea soluțiilor – mi-a absorbit toată atenția. Începând munca mea, mi-am propus să reduc toate datele la cele mai probabile concluzii empirice, dar nu am considerat posibil să intru acum în latura teoretică a subiectului. A fost de dorit pentru mine, în primul rând, să pun în practică cele mai fiabile numere pentru a le utiliza la determinarea compoziției bătăilor. greutate; ponderea soluțiilor, astfel încât această proprietate, care este mai bună, mai rapidă și mai precisă decât oricare alta, ar putea sta la baza testării ipotezelor soluțiilor, ca fiind cele mai frecvente fenomene chimice care nu se pretau generalizărilor chimice. Și a încercat să nu pregătească niciun efort pentru a aduce stocul de date existent într-un sistem coerent - dacă ar obține numere pe care să se poată baza. Pentru a aduce un sistem coerent de informații despre bătăi. greutatea solutiilor unui corp dat, la modificarea continutului acestuia, am folosit (Capitolul II) relatia hiperbolica dintre batai. greutate și compoziție parțială. Masa soluțiilor (mai mult de 50 de săruri) a fost deja calculată de mine conform acestei metode, deja mi s-a părut că este posibil să observ o anumită corectitudine atunci când am trecut la soluții de acid sulfuric și alcool, unde s-a dovedit a fi fi imposibil de realizat chiar și simplitatea empirică cu dependență hiperbolică, ca să nu mai vorbim de sensul interior al materiei. Atunci am observat două împrejurări care au forțat întreaga lucrare să înceapă din nou și mi-au redus intențiile la un alt capăt. În primul rând, am observat „puncte singulare” care ies în evidență atunci când studiez alte proprietăți - cum ar fi, 25*

în schimbarea expansiunii și în schimbarea densităților și s-au dovedit a fi atât de aproape de anumiți compuși încât a fost cerută involuntar o ipoteză, atât de des, totuși, respinsă -
despre coincidenţa lor cu anumiţi compuşi dintre apă şi
corp dizolvat. În al doilea rând, prin investigarea derivatelor
ds dp
SAU
incremente de bataie greutate (5) cu continut procentual din ce in ce mai mare
(p) a corpului dizolvat, am fost lovit de ruptură
curbe care exprimă aceste derivate și am recurs din nou involuntar la ipoteza că punctele de fractură coincid cu
compuși topiți între apă și un corp dizolvat. Au existat și discontinuități, adică salturi în care chimia s-a distins atât de puternic încă de pe vremea lui Dalton.Apoi apropierea teoretică a soluțiilor cu cei mai slabi, dar strict definiți compuși, mi-a absorbit toată atenția și m-a forțat să dau întregii lucrări un caracter complet diferit de cel presupus la început. Latura teoretică a dizolvării, care m-a ocupat încă din anii 60, când am stabilit oudul pentru ea. greutate soluții de alcool, servind drept motiv principal pentru studiul început, am avut în vedere tot timpul, iar în studiul soluțiilor de acid sulfuric și alcool, încercări de diferite feluri, expuse parțial în cap. III, s-a dovedit a fi rezolvată prin ipoteza despre natura

soluțiilor, care a fost prezentată mai sus și dezvoltată în diferite părți ale studiului. Existența „punctelor singulare” în proprietățile soluțiilor, coincidența lor cu anumite
compuși, dacă nu întotdeauna, atunci în multe cazuri și se aplică
"   ds "
validitatea ipotezei despre simplitatea derivatelor au fost
acele puncte de cotitură în jurul cărora mea
predestinații legate de conceptul acestui studiu · Am vrut să fac din munca mea doar o colecție de material dovedit pentru a judeca dependența de bătăi. greutatea solutiilor din compozitie, si cele Investigația mea apare acum ca o încercare de a lumina cu o viziune ipotetică totalitatea datelor despre soluții. Subiectul a rămas același, dar metoda s-a dovedit a fi diferită, în soluții a început să caute și să vadă „puncte singulare”, anumiți compuși,

rectitudinea derivatelor, discontinuități, condiții de echilibru chimic mobil* sau asociere și disociere. Știu că în locul încrederii și completitudinii pe care le-ar fi primit cercetarea mea dacă s-ar fi limitat la latura analitică sau practică a subiectului, acum a devenit plină de presupuneri care mai au nevoie de o verificare suplimentară și, prin urmare, nu are aparența. de completitudine, dar nu îndrăznesc să o las într-o servietă, o dau mai departe în forma în care s-a dezvoltat cazul cu mine. Să apară deja acum sub forma unei dezvoltări consecvente a gândirii, fără înfățișarea completității, să evoce rezistență, contrazicând în aparență învățăturile obișnuite despre soluții ca agregate fizico-mecanice, 1 totuși acest subiect m-a ocupat personal o lungă perioadă de timp. timp, iar soluția găsită în mine a pus capăt îndoielilor mele. Acum îmi este clar și deja fără îndoială că soluțiile sunt guvernate de legile obișnuite ale acțiunii chimice, că ele conțin aceiași compuși specifici care fac chimia atât de puternică, încât aici, în ciuda succesiunii aparente de modificări ale proprietăților, există lor. propriile salturi, propriile discontinuități și ceea ce urmează. chimia soluțiilor va avea un impact nu numai asupra înțelegerii aliajelor,

1 În realitate, însă, ipotezele pe care le urmăresc nu sunt decât noi forme de dezvoltare a gândirii cu mult timp în urmă, deoarece însăși concepția atomilor, deja în esența sa, reduce totul chimic la mecanic. Și aceasta este cea mai mare semnificație a atomismului, deoarece știința, prin natura sa, trebuie să reducă tot ce este nou recunoscut la ceea ce a fost înțeles anterior. Matematica s-a dezvoltat mai devreme decât mecanica, astronomia, fizica și, prin urmare, acestea din urmă sunt reduse la matematică, iar esența învățăturilor astronomice, fizice și chimice se exprimă în reprezentări ale unei proprietăți mecanice, deoarece, datorită simplității începuturilor și evidenței a fenomenelor, mecanica dezvoltată mai devreme decât alte cunoștințe experimentale. Astronomia este mai veche decât fizica și chimia, iar ideile noastre despre atomi și particule nu sunt altceva decât o parafrază a ideilor astronomice despre stele, sori, planete, sateliți și comete. În știință, ca și în viață, domnește o secvență istorică strictă a mișcării. Potrivit acesteia, fiziologia și biologia, așa cum este , ar trebui să-și reducă învățăturile la fizică și chimie. Acest lucru trebuie așteptat, în spiritul istoriei gândirii umane.

izomorfe și compuși așa-numiți nedeterminați similari, dar și pe înțelegerea celor mai frecvente fenomene de natură chimică și mai ales a proceselor care se desfășoară întotdeauna aproape cu ajutorul soluțiilor în organisme. Într-un cuvânt, neconsiderând munca mea matură, îmi realizez ideea despre natura soluțiilor ca produse ale disocierii deja atât de întărită în mine, încât decid să o supun în această lucrare spre judecată generală. În forma cea mai ascuțită, cred, gândul meu va deveni clar dacă spun că oxigenul, atunci când este combinat cu hidrogen, dă apă care este foarte stabilă în disociere, în timp ce atunci când este combinat cu apă, deși nu direct, ci indirect, dă hidrogen instabil. peroxid. Și nimic nu ne obligă să negăm oxigenului capacitatea de a da cu apa un alt compus, mult mai puțin stabil decât peroxidul de hidrogen, dar capabil să ia naștere direct din apă și oxigen, și recunoscând această posibilitate și descompunerea aproape completă a acestui compus imaginar la temperaturi obișnuite, vom înțelege soluțiile de oxigen din apă ca un caz de descompunere a unui compus chimic instabil. Dacă o soluție de oxigen în apă nu este identică cu o soluție de peroxid de hidrogen, atunci cunoaștem și multe alte cazuri când două corpuri, atunci când sunt combinate reciproc, dau produse diferiți, fie pentru că sunt combinate în proporții diferite, fie din izomerie, și aici chiar și din punct de vedere al proprietăților termice este clar că avem de-a face cu corpuri diferite: peroxidul de hidrogen este un corp endotermic, iar soluțiile, aparent totul, atunci când apar, eliberează căldură, dacă ținem cont de căldura latentă a schimbării de stat. Nu într-un exemplu atât de extrem ca acesta, ar trebui să cauți inducția și verificarea gândirii, ci în soluții obișnuite, bine studiate; iar dacă pentru ei modificarea densităților poate fi exprimată prin alte ipoteze decât ale mele și cu o acuratețe și mai mare, atunci îmi voi părăsi presupunerile, urmând exemplul oamenilor de știință naturii care au recunoscut ceea ce a fost dovedit de adversari și au demonstrat astfel că ei căutau adevăr, și nu auto-amăgire. Dar considerațiile în sine nu sunt suficiente pentru aceasta; sunt necesare noi măsurători și noi calcule ale bătăilor. cântare.

Aș vrea acum să refac multe în primele trei capitole ale lucrării mele1, dar le las în forma lor originală ca dovadă a acelor gânduri, pe baza cărora am putut ajunge la concluziile care constituie esența studiului. Chimia soluțiilor, fenomenele de disociere din ele și relația lor cu anumiți compuși cu apa mi s-au părut întotdeauna acele aspecte ale subiectului care sunt de obicei trecute cu vederea, dar între timp dau loc unei înțelegeri a soluțiilor. Cu aceste concepte, am început deja să explorez. În cei trei-patru ani în care lucrarea întreprinsă a continuat, în loc de așteptări vagi sau de presimțiri, s-au maturizat în mine imagini și forme complet concrete. Cititorul atent va găsi o reflectare a acestei schimbări în lucrarea mea, deoarece primele două capitole, scrise în 1884 și publicate în Vestnik promyshlennost, arată clar planul original al cercetării mele, iar ultimele capitole, scrise în 1887, îmi exprimă relația modernă cu subiectul. Dar deși noile interese mi-au îndepărtat atenția de la scopul inițial, ele nu l-au eliminat, ele cred că au ușurat atingerea lui și au făcut, sper, mai probabile acele concluzii empirice la care

voiam să ajung încă de la început. începând cu cercetările mele. În cap. IV - aproximativ soluții 15 °
alcool – va deveni clar: batai. greutatea la și schimbările de temperatură ale acestora s-au dovedit a fi controlate, în esență, de același principiu general și, prin urmare, concluzia empirică (sau greutatea specifică la un anumit conținut de alcool) a devenit acum mai mult

1 Dar și acum, când recunosc caracterul simplu al derivatelor între anumiți compuși pe care îi asum în soluții, refuz, ca și înainte, orice posibilitate de a exprima dependența de ud. greutatea din compoziția parțială (n) sau întregul set de date despre soluții, de exemplu, alcool în apă, așa cum dorea să obțină Hugo Schiff. De fapt, el nu era departe de adevăr, dar a înțeles natura soluțiilor doar după reprezentarea fizică și mecanică obișnuită și, prin urmare, lucrările sale (§ 22) nu au avut decât o influență foarte slabă asupra istoriei soluțiilor.

fiabil decât ar putea fi cu o atitudine, ca să spunem așa, riguroasă din punct de vedere algebric, dar uscată față de stocul de date experimentale. Mai mult, această relație algebrică cu datele experimentale, așa cum este bine cunoscut, nu poate face fără ipoteze ascunse, de exemplu, fără o ipoteză despre măsura și natura erorilor inerente numerelor individuale de experiență. Introducând noi ipoteze, încerc să disting clar empiric sigur de probabil ipotetic, verificat și confirmat de observat, fragmentar și actual, afirmat în mod repetat, dar nu strict bazat pe realitate și, prin urmare, strict vorbind, scopul inițial este de a oferi cercetătorilor material comparabil și cel mai probabil - nu s-a pierdut, dar acum concluziile de acest fel au devenit un mijloc, nu un scop. Scopul acum a fost acela de a elucida natura soluțiilor cu ajutorul unor date fiabile despre bătăi. greutatea solutiilor.

Niciuna dintre proprietățile statice sau dinamice, integrale sau diferențiale (§§ 1, 67) ale soluțiilor nu este cunoscută în vremea noastră cu un asemenea grad de acuratețe precum ud. greutate, și se poate crede că un astfel de raport va rămâne mult timp, deoarece pe măsură ce metodele de observare a difuziei, saturației, conductivității galvanice, elasticității, indicelui de refracție, capacitatea de rotație, căldura de formare și rapoartele similare ale soluțiilor se îmbunătățesc , metode de determinare a bătăilor greutate. Și întrucât soluțiile sunt totuși apropiate în slăbiciunea afinităților care acționează în ele de amestecarea mecanică, doar prin observarea cât mai exactă a proprietăților se poate spera să înțelegem natura lor, deoarece altfel, având în vedere posibilitatea unor erori experimentale grosolane, se nu va fi posibil să distingem aceste din urmă de erorile de gândire aplicate înțelegerii.natura soluțiilor, pentru care vedem dovezi în istoria informațiilor despre dependența bătăilor. greutatea soluţiilor asupra compoziţiei lor (Capitolul III). Așadar, insist mai ales pe exemplul soluțiilor alcoolice, care confirmă ipotezele pe care le-am adoptat, întrucât dintre toate soluțiile au fost studiate cel mai precis și în mod repetat, așa cum se impune practic importanta măsurare a alcoolului. Dacă cercetarea mea a fost atribuită exclusiv

pentru a dezvolta ipoteza solutiilor ar trebui sa se limiteze doar la cateva exemple de solutii bine studiate. Dar eu am în vedere chiar și soluții precum $CuCl_2$, $AICI_3$, Fe_2CP, CrO_3 etc., deși precizia lor este exact aceeași. nu poate exista acum nicio certitudine cu privire la pondere și, desigur, aceste cazuri nu pot fi acum de nicio importanță pentru ipoteza soluției. Dar acolo unde acuratețea determinărilor a crescut fie prin comoditatea obținerii anumitor soluții (de exemplu, cu $BaCl_2$, KNO_3), fie prin numărul de observații atente (de exemplu, pentru soluții slabe de acid sulfuric), aplicabilitatea ipotezele care stau la baza cercetării mele au crescut. A ajutat foarte mult să întăresc convingerea din mine.
Cercetare ud. ponderile soluțiilor pot fi mult mai precise decât în prezent și, dacă munca mea entuziasmează apariția unor astfel de definiții, dând . au interes nu numai practic, ci și teoretic, atunci numai acesta va fi răsplătit. Și din moment ce chestiunea studierii oud-ului. ponderea soluțiilor este în esență foarte simplă și ușor accesibilă, deși necesită mult timp și muncă, apoi, introducând interes teoretic în această chestiune, am vrut, printre altele, să chem la ea acele forțe tinere care se plâng adesea acum de lipsa afacerilor științifice, este ușor fezabil și capabil să aducă măcar o contribuție mică, dar de durată, la tezaurul științific - fără donații materiale mari. Noul domeniu de abordare a soluțiilor este clar. Datele precise, evident, sunt rare. Și să fie aplicate cele noi cele mai precise și extinse celor moderne, adunate aici în acest studiu, și să fie îmbunătățit conceptul de soluții față de materialul mai perfect decât disponibil în prezent. Acum este posibil, de exemplu, ca glicerolul să se mulțumească cu două parabole pentru a cunoaște densitatea tuturor soluțiilor de glicerină și pentru a recunoaște un singur compus specific $C_3H_8O_3 3H_2O$. Poate că acest lucru depinde doar de claritatea insuficientă a datelor și de slăbiciunea forțelor care acționează între apă și glicerină. Acum este posibil să recunoaștem discontinuități nu numai, de exemplu, în timpul tranziției de la acid sulfuric fumos la acid sulfuric apos care conține mai multă apă decât

H_2SO_4, dar se pot observa goluri cu H_4SO dihidrat? si cu H_6SO_6 trihidrat, si poate nu mai sunt pauze aici. Chiar și în conceptul de dreptate al derivatelor, se pot imagina, odată cu îmbunătățirea metodelor de studiu, aceleași schimbări pe care le suferă multe legi ale naturii. Deci, legea Boyle-Mariotte, atunci când se îmbunătățește metodele de observare a compresibilității gazelor, ar trebui să fie reprezentată ca fiind constând dintr-o linie rapidă convergentă, al cărei prim termen este descoperit și exprimat de legea Boyle-Mariotte, al doilea - prin experimente asupra abaterilor de la acesta și este cel mai bine exprimat de van der Waals. Nu se poate crede că studiile suplimentare nu ne vor obliga să acceptăm și mai mulți membri ai aceleiași serii, deși de o ordine diferită. Mi se pare că la fel ar trebui să se întâmple și cu soluțiile. În prezent, stocul de date este limitat la o precizie de ±0,0002 în b.p. greutate
în cel mai bun caz, și de multe ori eroarea este de multe ori mai mare, iar cu cele mai precise metode, este necesar, fără nicio îndoială, îmbunătățirea vederii soluțiilor. Reprezentarea mecanică a acestora este prima, cea mai crudă, aproximare; acum, așa cum încerc să demonstrez, nu pot fi limitate, este necesar să acceptăm acțiunea chimică și anumiți compuși, dar nu au fost încă studiati, sunt încă

doar „imaginari”, iar când vor fi realizate, vor studiați și creșteți acuratețea observațiilor, fără îndoială
Cu toate acestea, multe lucruri vor trebui îmbunătățite în însuși conceptul de natură a soluțiilor și motivele de care depind „punctele singulare” ale soluțiilor, rectitudinea derivatelor (și în el, să fie poate vor exista propriile lor perturbări speciale) și pauze
al lor
continuitate, dar eu cred că oud. Greutatea soluțiilor, precum și celelalte proprietăți ale acestora, din ce în ce mai mult, odată cu studiul în continuare al subiectului, vor începe să înlăture convingerea simplității mecanice a dizolvării și din ce în ce mai clar și mai clar, mai realist și fără îndoială, ele va începe să convingă de existenţa chimiei pure în act
1 Se poate ca unii dintre anumiți compuși corespunzători soluțiilor să nu poată fi izolați deloc.

dizolvare. Studiul reacțiilor soluțiilor de diferite concentrații, studiul influenței temperaturilor scăzute asupra soluțiilor, dezvoltarea informațiilor despre aliaje etc., poate aduce o lumină nouă acestui subiect într-o măsură și mai mare și mai devreme decât cele mai multe. studiul precis al proprietăților statice ale soluțiilor.
Rezumând ceea ce am învățat despre soluții, văd clar cât de mult mai rămâne de rezolvat și cât de incomplete sunt ipotezele noastre, acum posibile, despre diferitele aspecte ale dizolvării. Iar soluțiile și formarea lor joacă un rol primordial nu numai în natură, numită moartă, ci și în organisme, precum și în tehnologie, ele există și în sticlă și aliaje - atunci când sunt lichide, înțelegerea lor ar trebui să clarifice mult. Dar chiar dacă ipotezele existente acum, sau cele propuse în acest studiu, se dovedesc a fi insuficiente, totuși rolul lor este esențial ca stimuli pentru curiozitate, ca stimuli pentru continuarea studiului experimental și a încercărilor de gândire mai perfecte și mai realiste. Eu însumi nu mai pot face mare lucru din ceea ce mi-aș dori să fac și dacă menționez că vreau să adun material cât mai precis despre oud. ponderile celor mai slabe soluții și pentru a studia efectul frigului asupra soluțiilor, fac acest lucru în principal pentru a demonstra, în primul rând, cum sunt necesare observații noi pentru a confirma concluziile care acum par cele mai probabile. Așa este calea oricărei științe a naturii, care chinuiește probabilul cu consecințele sale și numai după o examinare variată îl recunoaște mai întâi ca sigur și abia apoi ca neîndoielnic, a cărui certitudine se extinde la toate consecințele cele mai îndepărtate și la aplicarea altora. zone. În al doilea rând, dorința de a-mi exprima ipotezele despre noi experimente ulterioare este determinată în mine de un obicei științific, a cărui bază este considerarea că, odată cu un studiu lung al subiectului, lipsa devine evidentă, iar dacă tu însuți nu ai pentru a-l îndeplini, menționarea ei poate ajuta curiozitatea altora, mai libere, forțe noi.

tehnica este folosită în literatura științifică modernă. Poate că alte lucruri și relații fie mă vor forța să acționez, fie mă vor duce departe în alte domenii. Mai mult, situația existentă și anii mei nu îmi permit să sper în posibilitatea de a rămâne mult timp în acea

apropiere de laboratorul Universității I. S. Petersburg, ceea ce facilitează curiozitatea științifică. Consiliul acestei universități, acum doi ani, mi-a dat posibilitatea, prin alocarea de fonduri, să public această lucrare; Sunt dator să susțină slabele mele eforturi de a atinge nivelul de modernitate științifică de-a lungul celor peste treizeci de ani de activitate în mediul universitar și, prin urmare, consider că este de datoria mea să-mi exprim aici profunda recunoștință față de Universitatea Imperială din Sankt Petersburg. , a căror asociere de forțe mi-a dat o parte din forța lor.
Munca științifică este nemărginită, nu se termină niciodată, emoționează mereu, dar viața pleacă, într-un fel sau altul, dar adesea în mâinile statului, privează libertatea de alegere, limitează și cere fără compromisuri și hotărâre să pună capăt neterminatului, chiar să treacă de la unul familiar și amabil cu altul, poate neprietenos și, în orice caz, încă necunoscut. Acest lucru se datorează faptului că eforturile de asociere și disociere trăiesc unul lângă altul în lume și totul, aparent imobil sau discordant, este doar o formă a echilibrului mobil care domnește peste tot.
oct. 1887. D. Mendeleev

Capitolul I
CONCEPTE BAZATE PE CERCETARE
§ 1. Soluțiile sunt lichide omogene care conțin substanțe eterogene, inclusiv un lichid (numit solvent), la care se poate adăuga o cantitate infinită, fără a încălca omogenitatea, care apare în mod natural datorită tipului de interacțiune chimică care determină formarea soluțiilor. ca tip special de cele chimice nedefinite. conexiuni. Soluțiile ar trebui să fie determinate în mod similar în prezent, când natura lor, în ciuda masei de studii disponibile, nu este încă suficient de clară. De fapt, nimeni nu numește amestecuri omogene vaporoase sau soluții omogene de solide. Și dacă soluția trece în vapori sau în stare solidă, nu mai este considerată o soluție. Această posibilitate de schimbare a stărilor, inerentă unor soluții, este un indiciu al relației strânse care există între soluții și anumiți compuși chimici. Astfel, soluțiile apoase de acid clorhidric de compoziție de la HC16H2O la HC18H2O sunt distilate la o temperatură constantă mai mare decât punctul de fierbere al apei. Astfel, o soluție de clorură de sodiu din compoziția NaC110H2O cristalizează complet la -23°C. O emulsie neomogenă, cum ar fi uleiurile din laptele de migdale, nu se numește soluție, deși este un prototip mecanic al soluției. Odată realizat, fie rapid - prin agitare artificială sau încet - prin

prin pătrundere (difuzie) treptată, omogenitatea soluțiilor nu este perturbată de acțiunea gravitației sau a unor forțe mecanice similare, la fel cum este încălcată omogenitatea unei emulsii, deoarece acestea apar și sub influența forțelor interne care atrag corpurile neomogene către pătrundere reciprocă. Dacă nu fiecare două corpuri acționează chimic unul asupra celuilalt, atunci la urma urmei, nu fiecare două corpuri, dintre care unul este lichid, formează o soluție și nici măcar fiecare două lichide nu formează o emulsie între ele. Și dacă oricare două gaze se amestecă mai mult sau mai puțin rapid între ele, formând o masă omogenă, atunci aceasta depinde numai de faptul că particulele de gaze, care sunt semnificativ îndepărtate unele de altele, se mișcă liber sub influența acelei rezerve de viață. puterea pe care au

absorbit-o în formarea lor sub formă de căldură. În lichide, particulele sunt reunite, atracția lor reciprocă (coeziune, forțe capilare) s-a produs prin aceasta, iar mișcarea internă s-a slăbit și limitat, deoarece aprovizionarea cu forță de muncă a devenit mai mică decât cea a gazelor. Pătrunderea unor particule în mediul altora, care are loc în timpul dizolvării, este determinată, prin urmare, numai în lichide.

1 Prin acțiunea forței centrifuge sau pur și simplu decantare - uleiul este eliberat din emulsie, dar nu din soluție. Ideea care a fost exprimată de mai multe ori - de a separa constituenții uleiului prin acțiunea unei mașini centrifuge, pe baza inegalității densităților lor - poate apărea doar dacă nu este familiarizat cu forțele de difuzie care acționează în soluții și producând uniformitatea acestora. Măsura acestor forțe și, prin urmare, rata de penetrare naturală, sunt foarte diferite în diferite soluții, dar pentru toată micimea acestor forțe, ele, ca și forțele moleculare, luptă cu succes și învinge forțele mecanice și, odată ce au câștigat avantajul peste ele, ele nu mai sunt comparabile cu ele, pentru că deși o forță mică acționează în ele, dar la o distanță nemăsurat de mică și, prin urmare, soluțiile sunt susceptibile doar la acțiunea altor forțe moleculare. Experiența confirmă toate acestea nu numai în general, ci și în special în ceea ce privește uleiul. Pentru a mă convinge de acest lucru, am făcut amestecuri omogene de kerosen și ulei greu de petrol și nu au prezentat semne de separare în timpul odihnei pe termen lung (vezi ZhRFKhO, 1881-1883).

prin diferența de forțe care acționează între particulele eterogene și omogene și poate avea loc numai dacă există o forță specială de natură chimică, care conduce eterogenul la formarea omogenului. Întreaga diferență dintre soluțiile tipice adevărate și compuși definiți tipici adevărate constă, după cum s-ar putea crede, numai în faptul că primii provin din mișcarea inerentă particulelor care formează masa corpurilor sau pentru că, în primul rând, acţionează forţe care sunt caracteristică particulelor întregi, de exemplu apă și sare și, în al doilea rând, interacțiunea particulelor este determinată de forțele inerente atomilor care formează particulele, de exemplu, hidrogen și oxigen din apă, pe de o parte, și pe de altă parte, metalul și halogenul sării. Cu alte cuvinte, acestea din urmă sunt efectuate în detrimentul mișcării inerente atomilor din interiorul particulelor. Dar, în primul rând, forțele atomice le determină pe cele parțiale, iar în al doilea rând, interacțiunea atomilor nu poate avea loc fără apropierea particulelor, în al treilea rând, gradul de convergență și mișcarea consonantă a particulelor și atomilor care se apropie, sau tensiunea forței, convergența. a forței generatoare, poate fi de măsuri foarte diferite și, prin urmare, între compușii definiți prezenți, de exemplu, peroxid de hidrogen care conține oxigen și apă, și soluții reale, tipice, de exemplu, o soluție de oxigen în apă, nu se poate marca în general. o graniță ascuțită, deși în exemplele tipice diferența este evidentă. Compușii cu apă de cristalizare, cum ar fi $Na_2SO_4 10H_2O$, constituie tranziții reale. Și, prin urmare, acidul sulfuric slab, pe de o parte, este SO_3, dizolvat în apă, pe de altă parte, o soluție de H_2SO_4 în apă, pe de al treilea, o soluție de $H_2SO_4H_2O$ în apă etc. Într-un fel sau altul, în aceasta și masa acelorași alte exemple, puteți doar relativ, adică într-un fel sau

altul exprimând calitatea, măsura forței care acționează, dar nu absolut, cât de mult și de mult au încercat în zadar.
Studiul soluțiilor poate fi efectuat nu numai din partea pur dinamică, legată de formarea lor (difuzie, căldură de formare, polaritate electrică, saturație etc.) și descompunere (presiunea de vapori, modificarea solubilității cu temperatura și presiunea, eliberarea). de apă sub formă de gheață, formare

criohidrați, soluții suprasaturate etc.), dar și din partea statică, adică studiul se poate referi la soluții gata preparate, ale căror proprietăți sunt, desigur, nu numai dependente reciproc, ci și în legătură cu proprietățile părţile constitutive şi cu condiţiile în care se fac observaţiile. Astfel, de exemplu, soluțiile apoase au un indice de refracție, putere optică de rotație, culoare și o combinație de alte proprietăți care variază în funcție de conținutul de apă și de calitatea substanței dizolvate în ea. Numai din totalitatea informațiilor referitoare la dinamica și statica soluțiilor putem spera să extragem un adevărat concept al naturii tipului de compuși chimici care apar aici, care încă nu a cedat curiozității chimiștilor, mai ales că, probabil, soluțiile au fost de multă vreme privite ca agregate sau comparații mecanice (juxtapunere) a acelor compuși chimici specifici care au atras o atenție deosebită, datorită înțelegerii lor simple - conform sensului doctrinei atomice, la început nu au fost capabili să o aplice și ei. consecințe asupra soluțiilor, motiv pentru care s-au distins nu numai de numărul de compuși atomici, ci chiar și de cercul unor astfel de compuși moleculari, care erau recunoscuți de dragul conceptelor care existau într-o anumită epocă despre echilibrul imobil al atomilor. într-o particulă. Compușii chimici au fost recunoscuți, iar alții recunosc încă, numai astfel de corpuri care sunt direct supuse compoziției atomice exprimate prin formula. Acum, când conceptele de disociere și echilibru chimic mobil au devenit cunoscute, nu poate exista nicio îndoială că două corpuri A și B pot fie să dea un corp neschimbător AB dacă acesta este răcit la o temperatură mai mică decât temperatura inițială de disociere și mai mică. decât unul la care A se combină cu B, sau dacă temperatura corpurilor A și B sau a corpului AB este mai mare decât cea indicată, o parte din corpurile A și B nu se vor combina, iar cealaltă va da AB și un sistem de echilibru va fi obtinut in care proportia a ceea ce se intampla AB la liberul A si B se va schimba, in functie de raportul maselor corpurilor luate, astfel incat pentru orice proportie de A la B va exista o anumita cantitate din ele in compusul AB. . Astfel, la o temperatură de 1000°

doar o parte din hidrogen se combină cu o parte din oxigen, indiferent de raportul de masă dintre ele, iar vaporii de apă rezultați, împreună cu hidrogenul și oxigenul rămas, dă o masă omogenă în care predomină în mod vizibil un echilibru mobil. Întrucât, în ceea ce privește proprietățile lor de bază, stările gazoase și lichide ale materiei respectă o lege comună, pe care Van der Waals a îmbrăcat-o într-o teorie coerentă și modul experimental de studiere a lichidelor exprimat mai devreme în conceptul de temperatură de fierbere absolută (= temperatura critică = temperatura la care coeziunea dispare), apoi la temperaturi mai mari decât cea disociativă, în lichide ar trebui să ne

așteptăm exact la aceleași rapoarte între A și B ca la hidrogen și oxigen la 1000 °. Temperaturile de disociere, pe de altă parte, se disting prin faptul că la ele poate apărea compusul AB și poate fi distrus în componentele A și B. Soluțiile apar la temperaturi obișnuite, iar la ele pot fi, de asemenea, distruse. Și la anumite niveluri inferioare, ei dau anumiți compuși, așa cum am arătat pentru o soluție de sare comună, care dă NaC110H2O la -23°, și așa cum a exprimat mai târziu Guthrie în conceptul de criohidrați. Ca compuși determinați de forțe chimice relativ slabe, substanțele care dau soluții se disociază chiar și la temperaturi obișnuite. Dar ca lichide, adică ca forme de materie intermediare între substanțele solide și cele gazoase, soluțiile se schimbă, eliberând principiile lor constitutive fie într-un gaz, fie în stare solidă, fie într-un alt lichid care se separă, constituind de obicei o nouă soluție. Deși teoria lichidelor nu este încă la fel de dezvoltată ca teoria gazelor, nu există nicio îndoială că în lichide există o mișcare internă, care este atât de evidentă pentru gaze, iar această mișcare, desigur, constă nu numai în mișcarea particule, dar și în mișcarea atomilor, formând particule. Și dacă da, atunci corpurile A și B, dând o soluție, formează probabil sisteme nu numai AB, L și B, ci, în plus, sisteme ApBt, care se modifică odată cu modificarea temperaturii și compoziției soluției, adică proporțiile. de la A la B. Mai mult, acum a devenit evidentă posibilitatea (poate, necesitatea) unei multitudini de coe-26 specifice

dinamism între substanțele cu afinitate reciprocă slabă și mai devreme în aliaje, în amestecuri izomorfe, în compuși silicioși ai naturii, s-a putut observa4 un caz similar de apariție sub formă solidă, fie a mai multor compuși definiți independenți, fie a unei mase de nedefinite. compoziţie. Marea dificultate în studierea naturii soluțiilor este determinată, în ipoteza considerațiilor de mai sus, tocmai de faptul că la o schimbare succesivă a temperaturii și a raportului de greutate A la B, raporturile dintre cantitățile de liber A și B. iar cele combinate în AB sau în ApBt trebuie să se schimbe secvenţial. Doar printr-un studiu amănunțit și precis putem spera să obținem aici măcar o înțelegere inițială, care încă lipsește.

§ 2. Avand in vedere ceea ce s-a spus suficient pentru a arata clar punctul de vedere din care incep acum din nou sa studiez solutiile, mai ales ca prezentarea detaliilor va da multe motive pentru a reveni asupra aceluiasi subiect, consider apoi necesar sa subliniez planul si metodele studiului propus despre dependenta ud. greutatea soluţiilor din compoziţia lor. Cu scopul principal de a colecta și prelucra un depozit de date referitoare la cunoașterea acestei dependențe statice, cercetarea mea nu se limitează la o credulitate obedientă - la așa-numitele fapte1, ci urmărește, în primul rând, să le aducă în serviciu. a nevoilor umane.

1 Însuși cuvântul „fapt” în sensul și sensul său, literal și îndepărtat, este nou. Latinii și grecii nu l-ar înțelege, deși este de formare a cuvântului latin. Abia după sfârșitul Evului Mediu, așa cum mi-au spus filologii, răspunzând la întrebările mele, sensul cuvintelor factum est a devenit dublu - uneori opera mâinilor umane, alteori ceva absolut, existent în afara omului. La început au înțeles doar în primul sens. În zilele noastre, faptele sunt înțelese doar în al doilea sens, iar faptele sunt respectate. Între timp, fiecare fapt este o chestiune

de percepție umană și, în consecință, erori umane într-un sens sau altul. Naturalistul ar trebui să fie clar în acest sens. Într-un exemplu gros, acest lucru este clar din faptul că „faptul” mișcării zilnice a soarelui este dincolo de orice îndoială. Între timp, soarele este relativ nemișcat. Doar în fiecare zi o persoană se rotește în jurul axei pământului său de-a lungul circumferinței conceptelor stabilite, pătrunzând doar ocazional și treptat în esența interioară a materiei.

în activitățile de laborator și fabrică și, în al doilea rând, dacă nu sunt depășite prin aducerea lor sub legi - acest lucru nu este încă în puterea timpului nostru - atunci, cel puțin, pregătiți instrumente pentru victoria cunoașterii reale asupra faptului, dacă este posibil. în al treilea rând, cercetarea mea urmărește să găsească în masa „faptelor” acele observații cu care merită luate în considerare, adică se referă la ele cu cerințele fiabilității lor. Ducând la această chestiune, se poate spera să distingă ceea ce apare de ceea ce este, sau să se apropie de adevăr, a cărui ascultare este obligatorie. Mai mult, trebuie spus că studiul propus se limitează la cel mai simplu caz de soluții și anume atunci când soluția este formată din doar două substanțe, dintre care cel puțin una este lichid, numit solvent. Soluțiile care conțin trei (sau mai multe) corpuri, cum ar fi soluțiile de eter în alcool apos sau soluțiile de iodură de potasiu în soluții de apă și alcool, nu fac parte din sfera cercetării mele. Pentru un astfel de caz, încă nu există suficient material pentru a-l discuta și a ajunge la nivel cu acesta.1 Că, fără material factual suficient și fără dezvoltarea sa prealabilă, o înțelegere corectă a subiectului este imposibilă - dovada acestui lucru poate fi văzută în toate părțile științelor naturale, chiar și în celebra lucrare a lui Newton „Philosophiae naturalis principia mathematica, care stă la baza tuturor cunoștințelor pozitive moderne. În această lucrare, care a dat principiile eterne ale gravitației universale, fiind de acord atât cu stocul de cunoștințe anterioare despre mișcare

1 Cu toate acestea, văd clar că multe întrebări despre soluții sunt rezolvate cel mai simplu și cel mai clar prin studierea exactă a unor astfel de soluții complexe. Deci, de exemplu, la amestecarea soluțiilor a două săruri care conțin același halogen sau același metal, când nu există dreptul de a recunoaște fenomenele de dublă descompunere, volumele se schimbă, desigur, datorită faptului că raportul dintre apă la corpurile dizolvate nu este egal. Astfel de fapte pot fi găsite în studiile lui Ostwald și Nicolas, a căror lucrare va fi menționată de mai multe ori. Nicol (J. Ghem, soc., martie, 1883) a făcut evident că contracția care are loc atunci când soluțiile de NaCl și KG1 sunt amestecate este determinată de diferența dintre raportul acestor săruri la apă.

corpurile cerești, prelucrate de Kepler, și despre căderea corpurilor, studiate de Galileo și de adversarii și adepții săi, precum și cu toate observațiile, descoperirile, experimentele ulterioare relatate aici, chiar în această lucrare Newton dă începutul rezistenței mediu, iar aici, fără material factual suficient, gândul celui mai mare om de

știință a dat puțin din ceea ce era nou, a dat concluzii, care apoi nu au fost confirmate de experimente. Gândirea este complet liberă și, ca atare, lăsată în sinea ei, nu poate produce nimic, deoarece sufletul științei, adică legile, ipotezele și teoriile sale, are nevoie de propriul său corp pentru ca organismul științei să apară în nimic altceva decât în fapte moarte, ca şi speculaţiile, ştiinţele.nu constituie încă, şi deci în studiul meu, căruia am încercat să-i dau un caracter ştiinţific, în exemplul particular al soluţiilor şi în cazul particular al luării în considerare a dependenţei bătăilor lor. pondere din alcătuirea lor, pornind de la fapte, mă întorc, acolo unde consider posibil, la o analiză a esenței problemei, încerc să înviorez această masă de date cu generalizări și ipoteze. Dar teoria problemei, cred, este încă departe, ipotezele trebuie încă testate și, prin urmare, partea reală a problemei, adică metodele și rezultatele măsurătorilor, ar trebui să prevaleze în continuare în expunere, care Am încercat să urmăresc. După ce mi-am format unele idei despre soluții, parțial exprimate mai sus, însă nu le-am considerat și nu le consider complete și, prin urmare, încerc să privesc detaliile din diferite puncte de vedere care mi se par posibile, deoarece am experimentat deja auto-amăgirea tinereții și caut adevărul în singurul său mod, și anume, în combinarea adevărului simplu cu o înțelegere rezonabilă a realității, consolidată istoric sub forma unor concepte deja dobândite. Prin urmare, părerile mele nu sunt decât încercări de a merge pe calea cea bună, pe care nu o știm.

§ 3. Ud. greutatea sau greutatea unei măsuri cubice a unei soluții, în general vorbind, se modifică odată cu compoziția soluției, adică cu un conținut cantitativ diferit al corpurilor care formează soluția și cu o modificare a calității soluției. , adică corpurile din care se obține soluția.

Oud. greutatea soluțiilor, ca toate lichidele, se determină cu simplitate și ușurință, 1 relativ rapid și precis, incomparabil mai rapid și mai precis decât pentru gaze și solide și deci în funcție de bătăi. greutatea soluțiilor, cunoscând calitatea substanțelor care le formează, se poate judeca cantitatea sau, cunoscând cantitatea, calitatea, deși aceasta din urmă este mai dificilă și mai rar necesară în practica din fabrică și de laborator și, prin urmare, prima sarcină. al studiului nostru nu constituie, deși indirect este principalul interes al proprietății chimice.

Schimbați ritmul. Greutatea soluției cu compoziția apare nu numai pentru că se modifică calitatea și cantitatea Componentelor, ci și pentru că în timpul dizolvării, acționează o forță care face ca materia să se contracte sau să se extindă în volum și, prin urmare, modifică densitatea soluțiilor. Dacă densitatea soluțiilor depindea doar de calitatea și cantitatea substanțelor care formează soluția, atunci sp. greutatea tuturor soluțiilor ar putea fi cunoscută din proprietățile și cantitățile substanțelor care o formează2, dar în realitate este greutatea soluției este influențată nu numai de: 1) compoziția sau conținutul relativ al celor două substanțe care formează soluția,

1 De obicei, hidrometrele, sau topurile (hidrometrele), sunt folosite pentru aceasta, dar mult mai fiabile (pentru că este mai ușor să verificați totul singur - doar cu ajutorul apei) și mai precise sunt acele balanțe hidrostatice care sunt acum disponibile comercial peste tot . Pot recomanda mai ales, dintr-o lunga experienta personala,

cantare Westphal. Sunt indispensabile în fabrici și laboratoare și, dacă sunt folosite corect, dau o bătaie ușoară. greutate precisă la ± 0,0002. Trebuie sa aiba, macar pentru verificarea hidrometrelor. Totuși, sunt posibile îmbunătățiri suplimentare în sistemul lui Westphal și cred că nu este de prisos să atragem atenția producătorilor care furnizează fabrici și laboratoare cu instrumente de măsură asupra acestui subiect.

2 Dacă P cântăresc părți ale substanței, care sp. greutatea care se dizolvă în Q părți de greutate din lichid, bate. greutatea S2> ar forma o soluție fără compresie,
PQ apoi ritmul lui. greutatea x ar fi determinată din egalitatea volumelor: y +
P-\-Q
de unde x = -p------q-, deoarece coeficientul greutății pe bătaie. greutatea exprimă
6*1 52
volum. De fapt, bate greutatea soluției este de obicei mai mare decât x, deoarece
există compresie.

2) ud. greutatea substanței în soluție, 3) bate. greutatea lichidului de dizolvare, dar si 4) si interactiunea substantelor care produc solutia, care se exprima prin compresie si provine din chimia solutiilor. Prin urmare, studiul dependenței bate. ponderea soluţiilor asupra compoziţiei lor se reduce în esenţă la studiul influenţei celui de-al patrulea dintre factorii menţionaţi. Influența și însăși existența sa trebuie să fie clare de la început și, prin urmare, merită o explicație. În ceea ce privește influența primilor trei factori*, fiind o proprietate mecanică, este atât de evidentă în sine încât poate fi clar din următoarele trei propoziții, care sunt valabile, totuși, numai în abstractizare, dar în realitate sunt modificate sub influența celui de-al patrulea factor: 1) cu cât conținutul de corp dizolvat este mai mare, cu atât sp. greutatea soluției se abate de la bătăi. greutatea solventului, de exemplu la 1O ° / aproximativ bătăi de alcool. greutate 15°5 = 0,9831, la 20% 5 = 0,9708 etc. până la 0,7937 la 100%, sau pentru alcoolul propriu-zis; 2) cu cât substanța solubilă este mai grea, cu atât, celelalte lucruri fiind egale, bate. greutatea soluției este mai mare, de exemplu, pentru soluții apoase 10% la 15 °, densitățile sunt apropiate: pentru HC1 - la d = 1,048, pentru NaCl - la d = 1,073, pentru MgCl2 - la d = 1,086, pentru ZnCl2 - la d = 1,091, iar aceste substanțe au individual ud. greutățile, într-adevăr, cresc în aceeași ordine cu bătăile. greutatea soluțiilor lor procentuale egale; 3) cu cât solventul este mai greu, cu atât soluția este mai grea, ceteris paribus, care nici măcar nu necesită exemple pentru claritate, tocmai pentru că soluțiile slabe au o densitate apropiată de cea a lichidului de dizolvare. Influența celui de-al patrulea factor, sau chimia, poate însă pervertia toate relațiile care decurg din influența primilor trei factori. Astfel, adăugarea unei cantități mici de apă la acidul sulfuric puternic, normal H2SO4, care are sp. greutate 1.837, o face nu mai usoara, ci mai grea, astfel incat la un continut de 98% hidrat normal apare o solutie care are sp. greutate 1,841 la 15°. Că totul este despre raportul chimic dintre apă și acid sulfuric este evident din împrejurarea arătată de Marignac că, prin încălzirea acidului normal H2SO4 sau prin condensarea acidului slab

soluțiile sale, primesc întotdeauna în rest exact nu H_2SO_4, ci cea mai puternică combinație cu apă, care conține aproximativ 98 ° / 0 H_2SO_4. Cu o diluare suplimentară, efectul apei este exprimat într-o scădere a bătăilor. greutate, dar această apă este eliberată din soluție prin evaporare. În mod similar, atunci când amestecați acid acetic, care are oud. greutate 1.047, cu apa, desi aceasta din urma este mai usoara, bd. greutatea soluției crește, dar nu scade și, în plus, aceasta continuă până când (la 20 °) o soluție de sp. greutate aproximativ 1,068, care conține $C_2H_4O_2H_2O$, adică 76,9°/0 $C_2H_4O_2$ și 23,1°/0 apă. Și aici, dacă nu cu aceeași certitudine, atunci cel puțin cu mare probabilitate se poate vedea influența chimiei, nu numai pentru că aici particula este dizolvată în particulă, ci și pentru că o astfel de combinație poate fi așteptată din sensul chimiei. concepte.stare foarte ferm pe baza faptelor. Se știe că în hidrocarburi este posibil să se înlocuiască hidrogenul atât cu clor C1, cât și cu un reziduu apos de OH. Ambele sunt echivalente cu hidrogenul și combinate cu acesta dau acid clorhidric HC1 și apă HOH. Pe baza etanului C_2H_6, prin înlocuirea unui hidrogen în el cu un reziduu apos, obținem C_2H_5OH, două $C_2H_4(OH)_2$, trei $C_2H_3(OH)_3$ etc. până când toți hidrogenii $C_2(OH)_6$ sunt înlocuiți. Primul dintre aceste corpuri este obișnuit sau alcool etilic, al doilea este glicol sau alcool etilic, al treilea nu este altceva decât combinația menționată mai sus de apă cu acid acetic, deoarece $C_2H_3(OH)_3$ \u003d $C_2H_4O_2 + H_2O$. Și faptul că această explicație este în concordanță nu numai cu opiniile chimice, ci și cu faptele poate fi judecat din faptul că ultimul produs de substituție $C_2(OH)_6$ nu este o substanță imaginară, ci un compus cristalin real al acidului oxalic cu apă $C_2H_2O_42H_2O = C_2(OH)_6$. În exemplele luate în considerare, chimia a modificat regula, care la început pare imuabilă, care ar fi imuabilă dacă soluțiile ar fi un agregat mecanic, și nu asociații chimice, că odată cu câștigul sau pierderea celei mai grele componente a soluției, densitatea crește sau scade și acum vom arăta că a doua regulă este modificată de chimia soluțiilor foarte clar și des. Conform acestei reguli, cea mai grea sare, formând cu

apa, de exemplu, 10 ° / o-a soluție, îi conferă o densitate mai mare decât o sare mai ușoară. Dar amoniacul NH_4C1 este de o ori și jumătate mai greu decât apa, în timp ce clorura de hidrogen este mai ușoară decât apa (la 0 ° HC1 lichid 0,908, la 22,7 ° 0,808, conform definiției lui Andzell), între timp, 10 ° / o-a soluție de amoniac are o densitate de 1,031 la 15 °, mai mică decât o soluție de 10% de acid clorhidric, a cărei densitate = 1,048. Și aici chimia este de înțeles, deoarece apa, după cum se știe, descompune parțial amoniacul, face soluția sa ușoară, parțial un amestec de soluții de HC1 și NH_3, iar apa se combină cu clorura de hidrogen. Fără să ne mai oprim asupra acestui exemplu, să dăm un alt exemplu, și mai clar. Se știe că $CaCl_2$ și $ZnCl_2$ în stare anhidră absorb umiditatea, adică prezintă o afinitate chimică clară pentru apă și au o densitate $CaCl_2$ = 2,2 H.$ZnCl_2$ = 2,7 mai mică decât, de exemplu, sarea de azot-plumb $Pb(NO_3)$.)2 = 4,4 sau iodură de potasiu KJ, a cărei densitate în stare anhidră = 3,1, iar între timp, tocmai din cauza chimiei, soluțiile 10% din primele două săruri au o densitate

nu mai mică, dar și mai mare (1,087 și 1,091) decât a doua. (1.087 și 1.078) .

Deși, strict vorbind, aceste exemple sunt suficiente pentru a vedea clar influența chimiei asupra formării soluțiilor și, în special, asupra sp. greutate, dar vom încerca totuși să furnizăm acestui subiect cu exemple luate din istoria subiectului și din experiență, tocmai pentru că este încă răspândită opinia care neagă chimia completă a soluțiilor și vede în ele rezultatul pătrunderii mecanico-fizice sau amestecarea particulelor fără acțiune chimică. Limitat la zona de bătăi. ponderile soluțiilor, nu atingem deloc aici cantitatea de dovezi care susțin ideea noastră principală din alte informații despre soluții, în special din dinamica acestora. Citând aceleași dovezi cu privire la ud. greutatea soluțiilor, ne referim: în primul rând, să subliniem că însăși statica soluțiilor oferă o indicație a chimiei lor și, în al doilea rând, dorim să oferim cititorului în mâinile materialului de care are nevoie să înțeleagă obiectivele și metodele. din toate cercetările noastre.

§ 4. Michel şi Kraft în 1854 în „Annales de chimie et de physique” (3 ser., 41, 471), explorând, de dragul aplicării practice a oudului. greutățile soluțiilor pentru a determina compoziția lor, până la 24 de corpuri în soluțiile lor apoase, au constatat că „densitatea soluțiilor este proporțională cu cantitatea de sare pe care o conțin”. Aceasta înseamnă că luând volumul unei soluții care la 15° are o densitate de 1.100 față de apă, adică presupunând densitatea ei = 1, și adăugând la acesta un volum egal de apă, vom obține întotdeauna o soluție cu o densitate de 1,050, iar în primul va fi de două ori mai multă sare decât în al doilea, dacă cantitatea de sare conținută în soluție este măsurată cu 1 prin greutatea sării conținute într-un volum dat, de exemplu, în cel care ocupă 1000 de părți în greutate de apă, așa cum este obișnuit cu Michel și Kraft. Să numim această cantitate de sare în 1000 de volume prin q. Concluzia autorilor poate fi exprimată astfel:2 D=DQ-\--}-kq, unde D este densitatea soluției, DQ este densitatea apei luată egală cu unitatea la 15°, deci, D= i-\-kq. Deci, conform observației autorilor, pentru sare comună, când q = 263,157, adică atunci când un astfel de volum de soluție care conține 1000 g apă [34] la 15° conține 263,157 g sare, atunci ¿> = 1,171169, iar când q = 318,479, atunci ¿> = 1,207148. De aici găsim pentru sare de masă din prima dată

k = = 0 00065σ44,

iar din a doua:

k = S?? =0-00065043.

1 Așa cum fac autorii. Acest mod de a desemna compoziția soluțiilor îl numim în § 14 volum-greutate.

2 De aceea. Legea actuală a lui Michel și Kraft, dacă el este de acord cu natura problemei, trebuie formulată diferit de modul în care o exprimă (La densité de dissolution est proportionnelle à la quantité de sel qu'elle contient), deoarece literalmente din Expresia rezultă că atunci când în absența sării în soluție, densitatea ar fi = 0, așa că ei au vrut evident să spună, și acest lucru este în concordanță cu tabelul lor de fapte, că „creșterea densității” este proporțională cu creșterea în conținut de sare, adică dD == k · dqf de unde prin integrare D = Dq kq, deoarece adj = OL = Po, sau densitatea apei.

Nu numai pentru sarea obișnuită, ci și pentru toate celelalte corpuri, autorii au oferit doar date pentru două soluții, dintre care una este saturată la 15°, iar k se dovedește întotdeauna exact la fel pentru ambele soluții ale unei substanțe date, de exemplu , pentru KC1 k = 0,0005860, pentru K2CrO4 k = 0,0007632 etc. Această identitate nu vorbește pentru regula lui Michel și Kraft, ci împotriva ei, deoarece, imposibil în materie de experiment, arată doar că autorii, făcând una observație completă, a determinat densitatea pentru altul și conținutul de sare a fost deja calculat din aceasta.1 Este ușor de verificat acest lucru comparând observațiile lor, de exemplu, cu datele lui Gerlach, pe care apoi le vom analiza totul. Ele sunt date și pentru 15° și se referă la apă la 15°, dar exprimate ca procent din p. Și pentru a trece de la q la p, trebuie doar să ne amintim că 1000 D este greutatea volumului care conține q părți de sare din datele lui Michel și Kraft. Prin urmare, q : 1000 D - p : 100, de unde q = iOpD. Substituind această valoare q în expresia anterioară, avem: D = 1 lOkDp, de unde D — ! _ și k = ·.
15 ° În tabelul atașat, sunt luate datele lui Gerlach pentru p și D și apoi se calculează valoarea lui A:
p= 5,10152025 %
D = 1,03624 1,073351,111461,15107 1,19228
A = 0,0006995 0,0006834 0,0006685 0,0006562 0,0006451
Din aceste numere se poate observa, în primul rând, că k nu rămâne o valoare constantă, așa cum susțin Michel și Kraft, ci scade pe măsură ce puterea soluției crește; în al doilea rând, că valoarea lui A, obținută de autori la q = 263,1 sau p = 22,47%, este foarte apropiată de valoarea lui A din datele lui Gerlach - la același conținut de sare și deci a doua dată de M. și K. nu este rezultatul experimentului, ci numai
1 Autorii nu au nicio indicație dacă numerele din tabel sunt luate din experiență sau din calcul, dar din totalitatea datelor lor rezultă că un rând este luat din experiență, celălalt din calcul.

calcul bazat pe determinarea densității unei soluții saturate de NaCl. Același lucru se obține prin compararea tuturor celorlalte numere Michel și Kraft legate de alte soluții. Deci, acești autori au susținut că nu sunt de acord cu experiența. Și ceea ce au afirmat în esență ar arăta absența compresiei în timpul formării și diluării soluțiilor. De fapt, dacă luăm oudul lichid. greutate D} (de exemplu, alcool sau acid sulfuric), atunci după regula autorilor, este evident că pentru soluțiile sale apoase, k s-ar putea determina din egalitatea D ^ = 1 lOOOÁDp deoarece q pentru
Luat
• 1
lichid = 10002?! și, prin urmare, 1000 / s = 1 - și,
prin urmare,
1
. Înainte de a dizolva volumul de lichid
, iar volumul de apă = 100 - p (dacă Z > 0 = 1), volumul a 100 de părți în greutate ale soluției = y, sau egal cu volumul înainte de dizolvare. Autorii,
iar după dizolvare

adică = 100 - ^ "Nu-
evident ca nu se vede
această consecință a poziției lor de bază, deoarece în a doua parte a lucrării lor au investigat și reducerea sau creșterea volumelor care se produce la dizolvarea sărurilor, luate în formă solidă, și ar fi trebuit să cunoască de multă vreme faptul bine examinat. a modificărilor de volume atunci când lichidele sunt dizolvate. Din regula adoptată de Michel și Kraft, rezultă, de asemenea, că atunci când o soluție puternică este diluată cu apă, nu are loc deloc compresie. Acest lucru este din nou fals și din nou există doar o consecință
a acelei concepții mecanice asupra soluțiilor care a dominat cândva știința. Că acesta a fost într-adevăr cazul poate fi văzut chiar și în lucrarea extinsă a lui Langberg datând din 1843 (Pogg. Ann., 60, 56). Pe baza definițiilor engleze ale lui Ure și Perks (Parkes) ale densității soluțiilor de acid sulfuric, Langberg încearcă să găsească compoziția unei astfel de soluții de acid sulfuric, care, atunci când este diluată cu apă, nu ar da compresie. Desigur, nu a găsit asta, ci chiar întrebarea cercetătorului

atrage punctele de vedere ale vremii, care încă nu au dispărut.1 Și este necesar, atunci când trecem la treabă, să ne obișnuim cu chimia soluțiilor, să ne despărțim de acea idee mecanică a acestora, conform căreia soluții. poate fi amestecat fără a încălca volumele. Meritul lui Langberg constă în faptul că a pus clar întrebarea și a explicat-o corect, arătând că, pornind de la cel mai puternic și terminând cu cel mai slab acid sulfuric, se produce întotdeauna o reducere la amestecare cu apă, că nici cele mai slabe soluții nu pot fi considerate ca fiind. un amestec mecanic de acid sulfuric mai puternic cu apă.
Este evident că Michel și Kraft nici măcar nu bănuiau că problema pe care o ridicaseră fusese deja rezolvată în mod clar și diferit decât considerau că este posibil să o rezolve. Dar studiul lor are semnificația sa istorică, deși negativă.
1 Ca dovadă, voi cita seria de experimente pe care Nicolas le-a făcut în 1883 (Phil. Mag., 97, 1883; Ber. 2165, 1883). ¡Nicole, după ce a pregătit „aproximativ” astfel de soluții care conțineau 100 de particule de apă per particulă de sare, a determinat densitatea acestora (la 20 °, apă 20 ° = 1), amestecate cu un volum egal de apă, a determinat din nou densitatea, din nou amestecat un volum egal de apă și a ajuns la punctul în care volumul nu se modifică la amestecare: „bis koinè weitere Volum-Veränderung die Verdünnung begleitete”, așa cum spune el însuși. Și a ajuns la o astfel de diluție, de exemplu, în KG1 după o diluție de două ori. Soluția inițială a avut o densitate de 1,02542, după prima diluție 1,01283, după a doua 1,00641, adică. tocmai sa întâmplat fără compresie. Aceasta, desigur, depindea doar de acuratețea insuficientă a definiției. Că nu a fost în lucrările lui Nicolas, acest lucru este evident din faptul că în Tabel. V el (din nou la 20 °) ia o soluție de KG1 cu o compoziție „aproximativă” K Gl + IONU de densitate 1,02569, diluând cu un volum egal de apă, obține o soluție de sp. greutate 1,01301. Aici creșterea densității este de 2 × 1,01301 – (1 + 1,02569) = 0,00033, în timp ce la prima diluție de mai sus, doar 0,00022. Fără îndoială, eroarea din ud. greutatea ar putea ajunge până la +0,0001, iar apoi, cu o anumită diluare cu apă, desigur, se poate dovedi că limita de modificare a volumelor a fost atinsă, totuși, nu în

realitate, ci doar în acuratețea observației. În cadrul propriu-zis. Întrebarea lui Nicolas conține deja germenul unei concepții mecanice, și deci eronate, despre fenomenele care au loc în timpul dizolvării, deși el le recunoaște chimia și, printre figurile moderne în studiul soluțiilor, se remarcă prin claritatea vederilor și calitățile excelente ale observațiilor. .

§ 5. Lucrarea lui Michel şi Kraft a stârnit o respingere din partea lui Kremers, ale cărui lucrări numeroase şi precise va trebui adesea să le luăm în considerare. În raport cu densitățile soluțiilor, ele au început tocmai cu infirmarea lui Michel și Kraft în Annalen (95, HO, 1855) de Poggendorff. Prin experimente directe, ușor de reprodus, Kremere a stabilit problema clar. A luat vase cu gâtul îngust, dotate cu diviziuni. Mai întâi, a turnat o soluție puternică de un fel de sare, apoi apă deasupra până. trăsături. Apoi amestecul a fost agitat, adus la temperatura inițială, iar volumul sa dovedit a fi întotdeauna mai mic decât înainte de agitare. Astfel, atunci când sunt diluate cu apă, toate soluțiile își schimbă volumul. În consecință, dependența nici a D, nici a volumelor de compoziție nu este exprimată direct, ci formează linii curbe ale unei anumite îndoituri. Apoi Kremer (Pogg. Ann., 96, 39; 98, 58; 99, 25; 100, 394; 105, 360; 103, 57; 104, 133; 108, 115; 111, 60) studiază diferite soluții de cloruri temperaturi, brom și iod metale prin triade, și anume prin trei: a) Li, Na, K; b) Mg, Zn, Cd și c) Ca, Sr, Ba, reduce totul la echivalenți și arată cum curbele de volume și schimbările de temperatură ale soluțiilor depind de compoziția și greutatea echivalentă a sărurilor dizolvate, adică de chimia soluțiilor. Studiind oud. greutăți, el trece constant de la ele la volume și, de obicei, exprimă volumele astfel: dacă 10.000 de părți în greutate de apă conțin o greutate echivalentă de sare (presupunând că H = 1) sau un anumit număr ri echivalenți de sare, atunci 10.000 de volume1 de apă la 19,5 ° da un astfel de volum de soluție. De exemplu, când pentru sare comună n' = 60, atunci volumul acesteia = 11270 (vezi Pogg. Ann., 104, 136, 1858). Aceasta înseamnă că soluția conține 60 (23 + 35,5) = 3510 părți în greutate de sare la 10000 părți în greutate de apă, adică 25,98%. Deoarece volumul unei părți în greutate de apă la 19,5 ° Kremer a luat ca unitate, atunci din datele anterioare

1 Kremere face calculul pentru 100 de volume de apă, dar pentru a evita fracțiile și pentru a se potrivi cu greutatea, am convertit volumele la 10.000.

rezultă că 10.000 de volume sau 10.000 de părți în greutate de apă conțin 3510 părți în greutate de sare într-o soluție, adică un total de 13.510 părți în greutate de soluție ocupă un volum = 11270, prin urmare, sp. greutatea soluției la 19,5°, referitor la apă la 19,5°,
13510
va fi 11270 = 1,1987 la 25,98% sare. Convenționalitatea și abstractitatea aproape vagă a metodelor de exprimare, dificultatea prezentării și confuzia concluziilor au făcut ca masa lucrărilor lui Kremers să dispară aproape fără urmă până acum pentru știință, iar între timp lucrările acestui om de știință mai mult. în mod clar decât oricare alții au arătat dependența volumelor și, prin urmare, a densităților soluțiilor, de compoziția chimică. Mai mult decât atât,

doar două dintre cele trei triade Kremers sunt complet naturale: Ca, Sr, Ba și Mg, Zn, Cd, în timp ce a treia - Li, Na, K - este condiționată, deoarece în sistemul periodic de elemente, care exprimă clar lor analogii, Li aparține seriei tipice, Na la impar și K la serie pare și, prin urmare, în două triade naturale, ar trebui să se aștepte o astfel de schimbare a proprietăților cu creșterea greutății atomice, care nu va fi în triada Li, Na, K. Tabelul dat pentru 27 de săruri este rezultatul muncii lui Kremers și conține valoarea volumelor, în sensul explicat mai sus, cu conținutul de rí echivalenți de săruri în soluție, urmează valorile echivalenților din formulele fiecărei săruri.1 Acest tabel este luat din Analele Poggendorf (104, 136, 1858).
Numerele din acest tabel (p. 417) arată clar chimia soluțiilor. Deci, în triadele naturale, cu creșterea greutății atomice, cu același număr de echivalenți, crește și volumul. Acest lucru poate fi văzut comparând compușii respectivi de clor, brom și iod, Mg, Zn și Cd sau Ca, Sr și Ba. Dacă aceasta nu este în triada Li, Na și K (de exemplu, la u' = 50 volumul NaBr este mai mic decât LiBr și KW, deși ponderea Na este mai mare decât Li, dar mai mică decât K), atunci aceasta trebuie căutat motivul, după cum s-a indicat mai sus, doar că această triadă este artificială și nu este justificată de sistemul periodic. Exprimarea compoziției soluției prin echivalenți, notând corectitudinea relației

1 Kremere a luat: H = l; Gl = 35,5; Br = 80; J = 127,1; Li = 6,5; Na = 23; K = 39,2; Ga = 20; Sr = 43,8; Ba = 68,5.

Volume de soluții * care conțin la 10.000 g apă n' gram. moe echivalenți de sare, la 19,5 °, dacă volumul de apă la 19,5 ° = 10 000. Derivarea lui Kremers din definițiile sale

n'	LiClNaClKC1LIBrNaBrKBrLiJNaJKJ					
10	101801018010290102761025010364103641036610464					
20	103761038010596105581052210750107241073610944					
30	105801059010910108421080011142110861111011426					
40	107861080811234111281108611540114481149011916					
50	109941103611568114161137811942118121188012416					
60	1120411270	1170411674		121761227212918		
70	1141611510	1199211974		125401266413420		
80	11628		1228012280		129001305813924	
90	11840		12570			1326013452
100	12052		12860			1362013848
	MgClZnClCdClMgBrZnBrCdBrMgJZnJCdJ					
10	100881009610146101721014010222102581026810334					
20	101961022810316103621032810474105321057010680					
30	103161039210492105581055210730108921088611028					
40	104421058010678107641080410992111021124211382					
50	105721077610870109801106411256113961160611740					
60	107101097411064111981132611522116941197812102					
70	108561117411262114201159011790119961235 6					
80	1100811376114661164611856			1231012736		
90	1116211580	1187612126			13116	
100	1131811788		12398			13496
	CaClSrClBaciCaBrSrBrBaBrCaJSrJBaJ					
10	101081011410142101801019410246102861029210320					
20	102381024810304103781040010510105881060410658					
30	103801039810478105841061810780108941092211000					
40	105281055410658107961084811062112041124811346					

50	1068410722	110181108211352115261158211696	
60	1084610892	112441132011646118541192012054	
70	1101411064	114741156211944121841226012420	
80	11186	11710	1252012606
90	11364	11952	12958
100	11548	12200	

volume la greutatea echivalenților, arătând că masa apei afectează și volumul soluției, 1 cum afectează masa și, în general, relațiile chimice ale corpurilor, Kremere a fost fondatorul întregii doctrine a chimiei soluțiilor. Prin urmare, m-am oprit la munca lui chiar la începutul studiului. Acest lucru este cu atât mai mult doar pentru că știința îi datorează lui Kremers o mulțime de date prețioase despre bătăi. greutăţile şi expansiunile multor soluţii. Și dacă lucrările lui Kremers sunt rar citate, depinde de faptul că nu sunt ușor de înțeles și sunt presărate, ca să spunem așa, cu o mulțime de fleacuri deșarte și irelevante, în spatele cărora tema principală a studiului este nu este vizibil. De exemplu, Kremere stă foarte mult timp la compararea proprietăților reale ale soluțiilor cu cele calculate din proprietățile sării solide și ale apei. El face acest lucru în conformitate cu influența articolelor lui Kopp asupra lui și, prin urmare, ascunde rezultatul, deoarece prezența unei săruri solide în soluție nu poate fi suspectată, iar proprietățile sărurilor topite sau lichide sunt în cele mai multe cazuri complet necunoscute pentru temperaturile de observare.

§ 6. Cel mai important pas făcut de Kremers în istoria subiectului este, după părerea mea, că el a fost primul care a tratat soluțiile din punct de vedere pur chimic și, prin urmare, a exprimat puterea soluțiilor nu prin părți de greutate ale sare conținută, dar prin cantități chimice relative, adică comparate

1 Dacă 10.000 de părți de apă conțin pg echivalenți de sare și volum = y, și dacă la această soluție se adaugă x 10.000 de volume de apă, atunci întregul volum fără reducere ar fi v + x 10.000 și ar conține 10.000 (x + 1) volume < l e. l llllv + f 10000
apă și, prin urmare, fără compresie, volumul ar fi la 10.000 apă = -} - ¡ - n - (x + 1) și conținutul de sare din acesta ar fi = ^^_. Dar la acest conținut, volumul este întotdeauna mai mic, ceea ce indică influența masei de apă. Astfel, pentru n'= 60, pentru NaCI v = 11270; dacă x \u003d 1, adică dacă la o astfel de soluție se adaugă atâta apă cât era în ea, atunci volumul calculat va fi 21270
-2- = 10635, iar conținutul de sare va fi r = 30. De fapt, atunci când r = 30 conform tabelului v = 10590, adică a avut loc compresia.

nu astfel de soluții în care anumite mase de săruri diferite sunt conținute pentru o anumită masă de apă, ci acelea în care numărul de echivalenți chimici este același. Pentru a studia chimia, desigur, trebuie să folosiți unități chimice. Pe vremea când Kremers era activ, adică în anii 50, conceptul de particule era încă vag, iar acesta a fost unul dintre motivele pentru care rezultatele lucrării lui Kremers nu corespundeau cu masa eforturilor depuse de el în studiu. a chimiei soluţiilor. Mulți dintre cercetători, cunoscând sau necunoscând, uneori, lucrările lui Kremers, au repetat doar metodele și concluziile sale într-o formă diferită. Acest lucru se aplică în special lui

Gerlach, Favre și Walson și alții. Deci, Walson la început (S. g., 73, 441 și 1376, 1871) singur și apoi. (S. G., 77, 802, 1873; 79, 968, 1036, 1874), împreună cu Favre, investighează soluții echivalente de săruri, adică acelea în care 1000 g de apă conține cantitatea de sare exprimată în grame prin echivalenți și constată, în primul rând, creșterea volumului (la fel ca și Kremere cu 15 ani înainte), în al doilea rând, modificarea densității, și vede legitimitatea în faptul că pentru elemente (metale și halogenuri de simple sau complexe) săruri se obțin diferențe constante la compararea soluțiilor. , conținând două elemente diferite. Walson, iar după el recent (Wied. Ann., 20, 560, 1883) și Bender, au ales amoniacul pentru comparație. Dacă, conform lui Walson, o soluție care conține echivalentul de amoniac (NH4G1) sau 53,5 g la 1000 g de apă, atunci densitatea sa la 15 ° față de apă este de 15 ° = 1,015, iar densitatea aceluiași echivalent. soluțiile de săruri K vor fi 0,030—0,0284 , pentru Na la 0,025, 1 1
ySa cu 0,026, yMg cu 0,020 etc. mai mult decât o soluție de amoniac, deci, de exemplu, cu un conținut de 74,5 g de KG1 la 1000 g de apă, 15 °
densitatea j^5 = 1,015 ¿-0,030 = 1,045. Numerele înmulțite cu 1000 și adăugate la densitatea unei soluții cu un singur echivalent de NH4C1 pentru a obține densitatea aceleiași soluții unechivalente a altui metal, numită Walson module. Astfel, modulul de potasiu = 28,4, Na = 25, lGa = 26, yMS = 20- 4Sr = 55' ΎBa =73>

yMn = 37, yFe = 37, yZn = 41, yCu = 42, yCd = 61, yPb = 103, Ag = 105, yA1 = 19. În același mod, în ceea ce privește clorul, se dau modulele de halogen: Br = 34, J = 64, ySO = 20, NO3 = 15, yCO = 14. Walson crede că pentru soluțiile puternice regula modulelor se dovedește a fi incorectă, iar Bender susține ideea că regula modulului pentru soluții puternice, adică multiechivalente , soluțiile sunt la fel de aproximativ adevărate, precum și pentru cele cu un singur echivalent. Doar Bender consideră echivalența soluțiilor altfel decât Walson. Potrivit lui Walson, dacă echivalentul de sare este £, atunci soluția r-echivalent conține gE grame de sare la 1000 g de apă, iar Bender consideră pentru /--.o soluție echivalentă una în care la 1000 de metri cubi. cm soluție (nu apă) conține gE grame de sare. El atribuie ud. greutatea nu mai este udarea la 15°, ci udarea la 4°. O soluție de un echivalent de amoniac are o densitate la 15° de 1,0157. Dacă notăm cu Sr ud. greutatea unei astfel de soluții de amoniac, care conține g echivalenți într-un litru, apoi conform regulii modulare Bender, soluția de sare MG va avea o densitate = 5,. 4-4" g (Af-|- G), unde sub semnele M și G este necesară înlocuirea modulelor de metal și halogen. Conform experimentelor și calculelor lui Bender, acești module înmulțiți cu 1000 sunt egali pentru 15°: K = 28,9, Na = 23,8, Li = 7,8, yBa = 73,5, ySr = 50,0, yMg = 21,0, yMn = 35, 61, yZn , 61, yZn . yPb = 108,7, yCu = 43,7, Cl = 0, Br = 37,3, NO3 = 16,3,
i
— SO4 = 20,6; iar densitatea soluției de amoniac la g echivalenți pe litru = 1,000594-{-Ό,015407g - 0,000199g2.
Regula modulelor lui Walson și Bender arată în primul rând că Kremere și-a găsit adepții în acești cercetători. De fapt, autorii, ca și Kremere, exprimă compoziția soluțiilor prin echivalenți. Acest lucru este deja semnificativ în sine, arătând că ideea chimiei soluțiilor

prinde rădăcini. Atunci este clar că regula modulelor nu este altceva decât o variantă pe tema lui Kopp, urmată de Kremere. Kopp a înrădăcinat în știință conceptul de egalitate

reziduuri. El a căutat, de exemplu, cum se schimbă punctul de fierbere sau volumul atunci când metilul este înlocuit cu etil și a susținut că diferențele egale de compoziție determină, dacă nu identice, diferențe strânse de proprietăți. Modulul nu este altceva decât restul din scăderea densităților pentru aceleași diferențe de compoziție, atunci când se înlocuiește, de exemplu, amoniul cu potasiu. Conceptul de echirezistență s-a dovedit a fi departe de a fi exact fie în raport cu punctele de fierbere, fie în raport cu bătăile. volumele. De asemenea, este insuficientă pentru densitățile soluției, iar Bender are dovada acestui lucru. Cu g echivalenți de sare, el a exprimat densitatea la 15° după cum urmează, cu o precizie de +0,0002, pe baza propriilor observații, de exemplu, pentru

clorură de bariu 0,999200 4 ~ 0,091200 g - 0,000900 g2,

clorură de litiu 1,0014920,022238 g—0,000060 g2.

Dacă regula modulelor ar fi adevărată, atunci diferența acestor expresii ar fi proporțională cu r și este egală cu Când este împărțit la r, trebuie să se obțină modulul sau numărul constant, dar în realitate, atunci se dovedește pentru r \u003d 1 numărul 4-0,0659, pentru r \u003d 2 numărul 4-0,0661, pentru r \u003d 3 numărul 4 "0,0657. Prin urmare, dacă acceptăm modulele lui Bender 0,0735 pentru bariu și 0,0078 pentru litiu, adică diferența lor este 0,0657, la 3 echivalenți nu va fi nicio diferență de experiență și calcul, iar la r = 2 va fi în sp. cu o pondere de 0,0008, adică va atinge o valoare care depășește cu mult eroarea oricărui experiment bine condus. Nefiind o lege exactă, ci doar o primă aproximare a unei legi, regula modulelor, ca toate regulile de echirezistență, are demnitatea simplității și de aceea este importantă în istoria subiectului ca mijloc de răspândire a conceptului de chimia soluţiilor pentru publicul larg. Însăși împrejurarea că regula modulelor a fost găsită de Walson pentru soluțiile care conțin echivalenți de săruri cu greutăți egale de apă și extinsă de Bender pentru soluțiile care conțin echivalenți de săruri pa .27"

litru - indică faptul că nu are dreptate absolută1, ci este atribuit doar pentru o cunoaștere inițială a soluțiilor de sare, motiv pentru care l-am descris în această introducere. Are încă un sens în istoria subiectului. Înainte de aceasta, inclusiv Kremers, corectitudinea soluțiilor a fost căutată prin studierea volumelor, în timp ce s-a îndreptat direct către studiul bătăilor. greutăți, pe care Grosgans le face în special și care, după părerea mea, este mai naturală și mai promițătoare pentru succes. Dar înainte de a merge mai departe, să arătăm cu ajutorul volumelor câteva aspecte ale chimiei soluțiilor. Pentru a face acest lucru, să ne oprim mai întâi asupra așa-numitelor studii chimice volumetrice (Volum-chemische Untersuchungen).

§ 7. Deja Kremere (Pogg. Ann., 98, 37 1856) a afirmat şi a aplicat clar modul de a studia ud. greutăţi de soluţii pentru a rezolva întrebări pur chimice despre interacţiunea sărurilor.În urma lui, Gerlach (Spezifische Gewichte der gebrãuchlichsten Salzlõsungen. Freiberg,

1859, p. 73) face şi câteva observaţii despre expansiunea corespunzătoare saturaţiei acizilor cu baze. Dar acest lucru este cel mai clar făcut de Regnault (J. Régnault, L'Instit. Fr., Ili, 1865; S. G., 63, 1124). El a luat soluții echivalente de alcalii și acizi și a descoperit că ori de câte ori potasa caustică, sodă caustică sau un alt alcali similar este saturat cu acid, are loc expansiune; dacă se ia o soluție de amoniac, este întotdeauna compresie. Cele mai complete studii chimice volumetrice au fost date de Thomsen și mai ales de Ostwald în Dorpat (Pogg. Ann., Ergănzungsband VIII, 154, 1876; J. pr. Ch., 16, 385, 1877; 18, 328, 1878; 22, 305; , 1880)'. Aceasta din urmă a arătat prin masa soluțiilor de alcali, acizi și săruri studiate de el că acele mici modificări ale volumelor care apar atunci când acizii dizolvați sunt saturati cu baze fac posibilă aprecierea afinității relative a acizilor și bazelor. Prin natura cercetărilor lor, aceste studii nu au legătură directă cu subiectul prezentării noastre și, prin urmare, nu ne vom opri prea mult asupra lor; ele sunt importante pentru noi printr-o indicație directă că printr-o mică modificare a volumelor care apare în soluții, este posibil să se judece

i Întrucât ambele moduri de exprimare dau soluţiei o compoziţie foarte diferită Cu aceeaşi echivalenţă (§ 14).

despre chimia implicată în dizolvare. Și asta este ceea ce trebuie să demonstrăm din diferite unghiuri.

Doar o singură circumstanță în investigațiile chimice volumetrice merită elucidare suplimentară. Asta este exact -
expansiune care apare atunci când, de exemplu, soda caustică este saturată cu acizi: clorhidric, azotic, sulfuric etc. De unde provine acelasi lucru pentru saturatie
se întâmplă pentru că, pe baza unor concepte general acceptate, ar trebui să ne așteptăm, poate, la contrariul, adică la comprimare? Pentru clarificare, să luăm mai întâi datele lui Thomsen (pentru 18°) privind volumul soluțiilor slabe de acid sulfuric și sodă caustică. SO3100H2O are ud. greutate 1,0355 și greutatea lipitului, compoziția acestei soluții este 1880
corespunzătoare, \u003d 1880 și, prin urmare, volumul \u003d θ355 \ u003d 1815,5. Exact la experiment, volumul de NaHO 4 "50H20 = 896,4. Pentru reacție, soluția indicată de acid sulfuric trebuie luată o dată. acid și de două ori cantitatea de soluție de hidroxid de sodiu, adică volumul înainte de reacție va fi 1815,5-|-2 896,4 = 3608,3. După reacție, va apărea Na2SO4201H2O și o astfel de soluție are un volum de 3633,4 și, prin urmare, atunci când apare o soluție de sare, deci diluată cu apă, expansiune la saturarea sodei caustice cu acid sulfuric = 25,1 cu. cm pe gram de particulă de Na_2SO_4. Dar aceeași soluție diluată poate fi obținută luând o soluție diluată de NaH000H2O (volum = 1795,9) și saturând-o cu acid sulfuric puternic H_2SO_4 (greutate specifică = 1,8341 - sau £gõ = = = 1,8364 conform Marignac, și deci volum = 53,4) , atunci volumul până la amestecare va fi de 2 1795,9 4 ~ 53,4 = 3645,2, iar după acesta va fi Na2SO4-¿- 202H2O = 3651,3. Se dovedește din nou expansiunea, dar numai egală cu 6,1 metri cubi. cm, adică de patru ori mai puțin. Dacă luăm acid sulfuric slab SO3200H2θ, al cărui volum conform Thomsen = 3615,4 și folosim bucăți de sodă caustică pentru saturare (greutate specifică 2,13, volum NaHO = 18,7), atunci volumul înainte de amestecare va fi 2 18,7 4-3615,4 = 3652.8,

iar după el 3633.4 și, prin urmare, compresia va avea loc deja la saturație.

1 Nu se poate garanta valoarea acesteia din cauza imperfecțiunii datelor.

În unele cazuri, există o schimbare a stării sodei caustice de la solid la lichid. Soluția de SO34“50H2O corespunde volumului, totul conform lui Thomsen, 916,6; 2NaHO4“15H2O—volum 278,4; suma volumelor de operare = 1195,0 și volumul de Na2SO44“66H2O = 1209,5, adică există o expansiune egală cu 14,5 metri cubi. vezi. Din nou corespunde unei particule de Na_2SO_4 care a apărut. Odată cu creșterea rezistenței soluției rezultate, înseamnă că expansiunea scade, deoarece scade și odată cu rezistența neuniformă a alcalinei și a acidului, întotdeauna cu o particulă de sare rezultată. Este clar că expansiunea nu depinde de formarea sării, nu de procesul de saturație în sine, ci de raportul dintre apă și acid, alcali și sare. Ca să nu mai vorbim că, luând oxid de sodiu anhidru Na_2O (volum = 22, deoarece greutatea specifică = 2,8) și anhidridă sulfuric SO_3 (volum = 41, deoarece greutatea specifică = 1,9), Na_2SO_4 (volum = 53,6, deoarece greutatea specifică = 2,65) mare compresie (din 63 de volume, doar 54); luând chiar și acid sulfuric normal apos H_2SO_4 (volum = 53,3) și sodă caustică 2NaHO (volum = 37,4), obținem o ușoară compresie, deoarece din 90,7 volume obținem (pentru 2H2O 4“ Na2SO4) 2-184-53,6 = 89,6 volume, deși la În acest caz (ca și în soluții), în sens chimic, nu apare un compus, ci doar o substituție, deoarece din 3 particule (H2SO44 „2NaHO) apar și 3 particule (Na2SO44” 2H2O), în timp ce reacțiile de substituție, în general vorbind, apar aproape fără o schimbare a volumului. Din toate acestea rezultă clar că nu saturația în sine este cauza expansiunii observate, ci apa și relațiile sale chimice în soluții. Acest lucru va deveni evident dacă priviți problema din punctul de vedere că este dificil să separați apa de acidul sulfuric și soda caustică înainte de saturare, este posibil doar cu o creștere semnificativă a temperaturii peste 300 ° și chiar și atunci nu toate , apa hidratata va ramane, dar din sarea sulfura de sodiu se poate extrage usor toata apa chiar si sub 100°. Aceasta înseamnă că apa a fost implicată într-o stare chimică diferită de cea care se dovedește după saturație. Când saturat, ca să spunem așa, apă a fost eliberată, care a fost asociată cu o atracție chimică semnificativă cu acidul sulfuric și soda caustică. Și descompunerea este însoțită, așa cum am arătat de mult

de exemplu, o creștere a volumului, prin urmare, dilatarea are loc numai atunci când soluțiile apoase sunt saturate.1 După ce am analizat un singur exemplu de studii chimice volumetrice, nu cred să clarific în final toate relațiile notate aici, ci doresc doar să dezvolt cunoștințele cu chimia soluțiilor față de una anume. Aceeași categorie de concepte include informații deja obținute despre dizolvarea sărurilor apoase și anhidre.

§ 8. Deja Playfair și Joule în anii 40 au arătat o mare diferență de compresie în timpul dizolvării sărurilor apoase și anhidre. Ei chiar au afirmat că volumul ocupat în soluție de o sare care conține apă de cristalizare este egal cu volumul de apă de cristalizare, adică sarea în sine nu ocupă niciun volum. Perso în 1865 (S. G., 60, 1014, 1339)

arată că atunci când se dizolvă sărurile anhidre care se pot combina cu apa de cristalizare, de exemplu, $SrCl_2$, Na_2GO_3, $GuSO_4$, Na_2SO_4, are loc o comprimare semnificativă și când aceleași săruri sunt dizolvate, conectat deja cu apa de cristalizare, compresia nu este observată (aproape). Cu toate acestea, Lindig (Pogg. Ann., 128, 157, 1860) a arătat că formarea fiecărui cristal de sare Glauber este însoțită de o creștere a volumului, adică dizolvare - contracție . Subiectul a devenit clar, s-ar putea spune, în sfârșit, când Favre și Walson (G., 79, 968, 1036, 1874) au investigat soluții de săruri care conțin apă de cristalizare și au arătat prin experiment direct și bătăi. greutățile soluțiilor și a sărurilor în sine, că la dizolvarea sărurilor care conțin deja apă de cristalizare, există o mică compresie, în comparație cu dizolvarea acelorași săruri anhidre. Când pe litru de apă să ia (echivalent) 98,2 metri cubi. cm de sodă cristalină (yNa2GO3 YuN2o), apoi după dizolvare, ajunge un volum de 91 de metri cubi. cm, adică compresia este de numai 7 cu. vezi.Dacă dizolvi 22 de metri cubi într-un litru de apă. cm de sodă anhidră Na_2GO_3), atunci volumul de apă ajunge la doar 1 cc, adică compresie = 21 cc pe litru de apă.

1 Esența explicațiilor date de Müller-Erzbach (Lieb. Ann., 221, 1251 1883) pentru expansiune la neutralizare, este similar cu cel de mai sus, deși
limitat la un set mai restrâns de date.

Fără a crește numărul de exemple, observăm doar că acest gen de cercetare indică clar dizolvarea ca fenomen de exact aceeași ordine ca combinația cu apa de cristalizare, deoarece, după cum se știe de mult timp, aceasta este însoțită de contracție. Și din moment ce forțe chimice evidente participă, fără îndoială, la ea, ele acționează și în timpul dizolvării. Uneori, însă, se trage o concluzie complet diferită. Ei spun că mai întâi există o combinație chimică, la fel ca și cu apa de cristalizare, iar apoi dizolvarea mecanică. Dar nimic nu justifică o astfel de concepție în adevăratul său sens, deoarece atunci când substanțele care conțin apă de cristalizare sunt dizolvate, are loc totuși comprimarea. Trebuie și poate fi doar presupus că compușii cu apă, chiar și săruri, vin în diferite măsuri de rezistență și rezistență. Acesta este exact la fel ca, de exemplu, că sulful cu clor dă SCI2, dar tinde să dea, iar la rece dă un alt compus SCI4 care se descompune ușor. Din faptul că nu este foarte puternic, nu rezultă deloc că conține doar SCI2, că sulful nu va da un compus clorurat mai mare, deoarece diclorura de sulf în sine se descompune, formând monoclorură de sulf. Întrucât în momentul de față nu o consider potrivit și am pus corect problema stării corpurilor în soluționare1, de aceea nu intru într-o discuție ulterioară.

1 Este nepotrivit să se ridice o astfel de întrebare despre soluții fără a o pune pentru alte cazuri de compus chimic. De ce să nu întrebați dacă pentaclorura de fosfor conține triclorura, sau eter, sau etilenă sau etan în alcool? Chimia unitară ne-a învățat să ocolim astfel de întrebări, ajungând la detaliile structurii. Trebuie să te obișnuiești să aplici gândirea unitară la interpretarea soluțiilor. Nu orice întrebare inițială este demnă de clarificare și este posibilă pentru clarificare; există întrebări în știință care nu merită clarificate și sunt imposibile pentru el. Este necesar să se caute în mediu acele aspecte care, supuse analizei, sunt capabile să conducă la sinteză, altfel va fi o pierdere inutilă de timp și efort. Având în

vedere aceasta întrebarea stării unei părți a apei în soluție într-un compus chimic adevărat (care este compusul cu apa de cristalizare), și cealaltă într-un alt mod, încerc să o ocol în toată prezentarea ulterioară și am lumina-mi decizia cu întrebări: unde și care este granița acelui Ce sunt considerați adevărați compuși chimici? Această întrebare nu este aceeași în istoria chimiei cu întrebarea despre diferența dintre compușii atomici și compușii moleculari?

aceasta latura a obiectului, mai ales ca in unele exemple (HCl, H_2 *SO_4, NaHO etc.) va fi necesar sa atingeti ulterior acest obiect. Din totalitatea informațiilor despre soluții, am derivat eu însumi convingerea că legătura dintre un solvent și un corp dizolvat este de natură complet chimică, dar întrucât în legăturile chimice există grade de tensiune ale forței care acționează între părțile conectate, atunci în soluții forța care acționează, legătura care produce, este tensiune diferită. Pentru a mă convinge de acest lucru, mi se pare că faptele care privesc soluțiile cele mai bogate în apă au o importanță deosebită. Dacă în soluții puternice, ca și în compuși asemănători celor cu apă de cristalizare, permitem acțiunea forțelor chimice, iar cu diluarea ulterioară considerăm apariția unui
lor? Și ce fel de consecințe se așteaptă de la rezolvarea afirmativă a întrebării?
sens? Și de ce mulți încă privesc problema soluțiilor în acest fel, este suficient să cităm cuvintele lui Vertelot (Mécanique chimique, II, p. 161): „Chaque dissolution est réellement formée par le mélange d'une partie du dissolvant libre avec une partie du corps dissous, combinée au dissolvant,* suivant la loi. des proporții definite”. El, ca și Thomsen, caută așadar câte părți de apă HC1 este conectată pentru a forma o soluție. Este necesar doar să continuăm raționamentul în aceeași direcție în care am mers deja pentru a ajunge la punctul în care toată apa soluției este combinată cu corpul dizolvat. Dar compușii au, de asemenea, grade diferite de rezistență și izomeri diferiți, structuri diferite, precum și elemente diferite și, prin urmare, negând cazul amestecării mecanice în formarea soluțiilor, nu trebuie doar să nu renunțăm la ideea de \ u200b\u200bdeterminarea structurii chimice a soluțiilor, dar, dimpotrivă, este necesar să o căutați. Când aceste gânduri trec prin conștiința generală, abia atunci, după părerea mea, va începe epoca dezvoltării corecte a informațiilor despre soluții; ele vor lumina vederea compușilor chimici obișnuiți, care au loc sub influența unor forțe mai mari. Opinia mea, parțial exprimată în § 1, este că în soluții trebuie recunoscut un echilibru mobil al principiilor sale constitutive și, prin urmare, nu pot admite în niciun fel, de exemplu, ideea că în toate soluțiile de acid clorhidric în apă există unele unul dintre compusul său specific HCl și H_2O amestecat mecanic cu apă. Această amestecare mecanică a unui anumit $HClnH_2O$ cu apă este în sine o soluție a acestui corp în apă, iar problema înțelegerii soluțiilor nu avansează dacă traducem dizolvarea HG1 doar în dizolvarea unui compus specific al $HClnH_2O$. Viziunea mea asupra soluțiilor este dinamică și nu sunt de acord cu viziunea statică predominantă.

♦Forțe fizico-mecanice, atunci soluțiile slabe ar trebui să reprezinte cea mai mică independență, cea mai mare asemănare cu amestecurile mecanice. În realitate, se observă contrariul. Astfel, la formarea

soluțiilor slabe de hidroxid de sodiu și sodă, reducerea este atât de mare încât soluția ocupă un volum mai mic decât apa pe care o conține. Când 3600 de volume de apă dizolvă atât de mult sodă anhidră încât apare o soluție de Na_2C0_3-|-$200H_20$, se obțin doar 3596 de volume. Soda nu numai că nu a crescut volumul de apă, urcând în ea, distribuându-se în ea, ci chiar a adus laolaltă particulele de apă. Acest lucru este destul de similar cu faptul că 24 de volume de sodiu metalic, care au absorbit oxigen pentru a forma Na_2O, produc doar 22 de volume, iar aceeași cantitate de sodiu dă doar 18,7 volume de NaHO. Dacă este clar de ce o cantitate mică de apă adăugată la acidul sulfuric este deosebit de „puternic atrasă de acesta, comprimată până în punctul în care își mărește densitatea, atunci mi se pare că ar trebui să fie clar și de ce o cantitate mică de acid sulfuric. adăugat în apă este cel mai puternic pe care îl atrage, se schimbă. Dacă pierzi din vedere acest lucru, trebuie să subordonezi puterea de dizolvare a apei aceleiași puteri a acidului sulfuric, să nu vezi că actul de dizolvare este un act de reciprocitate, de înclinare reciprocă, de gravitație o6nțefo. În soluțiile cele mai slabe, proprietățile forței mecanice sunt cele mai puțin manifestate, iar chimia, asemănarea unui solvent dizolvat, iese cel mai clar. Astfel, clorură de litiu relativ ușoară, adăugată într-o cantitate de 1°/0 în apă, își mărește densitatea cu 0,006, în timp ce sarea de plumb-azot care este prea de două ori mai grea doar cu 0,008. Dacă luăm o soluție de 35°/0 din prima sare, atunci o creștere a conținutului cu 1°/0 implică o creștere a densității cu 0,007, iar pentru sarea de azot-plumb cu 0,015, adică mai mult de două ori. Chimia soluției, așadar, s-a arătat mai clar în soluția cea mai slabă decât în cea tare. Și, prin urmare, dacă recunoaștem „forțele chimice în soluții puternice ca acționând, ele trebuie recunoscute și în cele slabe pentru a rămâne consistente din punct de vedere logic”, iar în soluțiile puternice este imposibil să previi acțiunea unor forțe chimice evidente, similare cu cele care duc la combinare

cu apa de cristalizare, sau la formarea de săruri duble etc.

§ 9. Înainte de a merge mai departe și de a ne desprinde de problema chimiei soluțiilor, este necesar să atragem atenția cititorului asupra faptului că soluțiile obișnuite care se discută și se studiază și care acționează în natură în fabrici și laboratoare sunt cele de apă. , pe care o studiem. Iar apa este din toate punctele de vedere un lichid cu proprietăți deosebite în sensul chimic și fizic. Particula sa este ușoară, adică densitatea sa de vapori este mai mică decât cea a tuturor celorlalte lichide; coeziunea părților este mare, în comparație cu alte lichide; expansiunea sa de la căldură este destul de excepțională; capacitatea sa de căldură este relativ enormă, la fel ca și căldura sa latentă; este foarte puternic din punct de vedere chimic; intră atât în combinații, cât și în duble descompunere cu o asemenea masă de corpuri ca nimic altceva; este adevăratul tip al masei corpurilor — într-un cuvânt, este un lichid excepțional. Prin urmare, este firesc să ne întrebăm: ceea ce se observă asupra soluțiilor apoase poate fi generalizat la toate soluțiile? Este păcat, desigur, că există puține observații legate de aceasta, dar totuși cele disponibile vorbesc afirmativ. Bussy și Buigner în 1865 (Ann. chim, phys., 4 sòr., 4, 1) au arătat prin observații directe că alcoolul și eterul, atunci când se dizolvă reciproc, dau o contracție, și anume atunci când 2 părți de eter sunt amestecate cu 1 parte. de alcool, contracția la 100 de volume

luate este egală cu 0,84 volume; în alte privințe, este mai mică, de exemplu, atunci când se iau o cotă de eter și 2 părți de alcool, reducerea = 0,74 volum la 100,1 Când eterul este dizolvat în sulfură de carbon, se observă, de asemenea, reducerea, deși de 4 ori mai puțin. decât precedentul. Când amestecăm cloroformul și alcoolul, deși există, în funcție de proporție, acum răcire, apoi încălzire, observăm întotdeauna și o reducere. Dar când alcoolul este amestecat cu sulfură de carbon, se observă dilatare, ajungând până la 1°/0 (cu o soluție care conține 2 părți de alcool și $3GS_2$), precum și răcire.

1 Nu era eterul lor umed? Dacă da, ce poate fi cu ușurință pentru că că umiditatea și alcoolul sunt greu de îndepărtat din eter, atunci cu eterul uscat reducerea este probabil mai mică.

Din aceasta rezultă, în primul rând, că, într-adevăr, în cazuri obișnuite, soluțiile apoase dau semne mult mai evidente de acțiune chimică, astfel încât compresia ajunge adesea la 5, chiar 10%. Pe de altă parte, se dovedește că există o posibilitate, deși rară, de expansiune în timpul formării soluțiilor și, dacă da, atunci sunt posibile cazuri de invarianță a volumului în timpul dizolvării sau diluției soluțiilor.

Aceste ultime cazuri, într-adevăr, pot apărea și în soluții apoase, la fel cum fenomene similare sunt cunoscute de mult în compușii chimici în sens restrâns. Dar expansiunea la dizolvare sau diluare este la fel de rară ca contracția la încălzire. La fel de exact, deși în general formarea unui corp complex din principii constitutive este însoțită de eliberarea de căldură, există o serie de corpuri formate prin absorbția căldurii, de exemplu, CS_2 din cărbune și sulf. Toate acestea pentru că fiecare dintre aceste procese este complex și observăm doar o sumă algebrică de influențe, dintre care unele sunt pozitive, altele sunt negative. Pentru a ne convinge că expansiunea are loc uneori atunci când este dizolvat în apă, nu vom indica exemplul de mult cunoscut al amoniacului1, deoarece corpul este solid și, trecând în soluție, trebuie să-și schimbe starea, și deci volumul, dar haideți luați un altul, de asemenea citat cu mult timp în urmă, un exemplu de soluție de amoniac. Dacă o soluție puternică de amoniac caustic este amestecată cu apă, apare compresia, dar soluțiile mai slabe diluate cu apă (18 ° \ jgõj volum 582,1 pentru NH_4OH-|-$30H_2O$ (greutate spec. 0,9878). Amestecând cu 20 de particule de apă care ocupă un volum de 20 18 (deoarece apa la 18° este luată ca unitate de densitate, iar greutatea ei parțială = 18), obținem pentru NH_4OH $50H_2O$ un volum de 941,9 (greutate specifică 0,9927), în timp ce suma volumelor înainte de amestecare a fost 582,1 -j- 360 = 942,1. Există, aparent, o mică compresie egală cu 0,2 metri cubi. cm la 942,1 cu. cm sau aproximativ 0,02% din volumul original. Când se amestecă NH_4OH -|--|-$30H_2O$ cu $70H_2O$, compresia cu 1842,1 volume este de 0,9, adică aproximativ

1 În anii 1920, Yur considera acest lucru un fapt binecunoscut; apoi de mai multe ori s-a vorbit despre el ca nou. Vezi: Jahrb lui Schweiger. Ch. u. Phys., 32, 456, 1821.

0.05°/o, deci volumul soluției care apare NH_4OH -|- $100H_2O$ = 1881. . De asemenea, se știe că alcoolul slab, atunci când este amestecat cu apă, dă expansiune (Rudberg). Pentru soluțiile de acid iod, Thomsen

(Thermochemische Untersuchungen, Bd. II, p. 429; Ber., 71, 1874) presupune absența atât a contracției, cât și a dilatației; este însoțită de o modificare a volumului în cadrul preciziei observației, astfel încât soluțiile care conțin pH2O în plus cresc în volum cu exact n 18, adică cu cât se adaugă apă.
Pentru a demonstra că alte soluții decât soluțiile apoase au în esență aceeași structură chimică ca și soluțiile apoase, consider util să subliniez că în studierea fenomenelor de scădere a temperaturii de formare a gheții, Raoult a arătat că toți ceilalți solvenți (acetici și formici). acizi , • benzen, bromură de etilenă etc.), capabile să cristalizeze din soluţii slabe, dau fenomene de exact acelaşi ordin ca şi apa (Ann. chim, phys., 6 ser., 2, 66, 1884), ceea ce indică . în mod clar uniformitatea raportului dintre corpurile dizolvate la apă și alți solvenți. Doar măsura scăderii temperaturii de topire este diferită, dar ordinea fenomenului este păstrată. În cele ce urmează, mă limitez la soluțiile apoase, dar din cele spuse rezultă că ceea ce a fost derivat pentru ele în cele mai esențiale trăsături trebuie repetat în toate celelalte soluții și, conform ideii mele de bază, același lucru trebuie să se întâmple. în toate cazurile de interacţiune chimică, într-o măsură diferită, dar în aceeaşi fiinţă.
Cred că nu este de prisos să menționăm atunci; că formarea aliajelor cu proprietățile lor caracteristice și, uneori, cu semne destul de clar exprimate ale anumitor compuși, este în toate privințele similară cu formarea soluțiilor, mai ales că
1 Având în vedere importanţa acestui exemplu pentru teoria soluţiilor, definiţiile lui Thomsen ■merită o examinare deosebit de atentă ·' \ .
...

majoritatea aliajelor mai întâi și este o soluție de metal lichid. Iar in aliaje e clar ca unele sunt facute cu compresie, altele cu expansiune. Deci, de exemplu, din lucrările lui Calvert și Johnson asupra aliajelor (Phil. Mag., 18, 354, 1859) se știe că aliajul SnCu care conține 35 părți de cupru și 65 părți de staniu are sp. greutate 7,99, în loc de 7,80, ceea ce ar fi trebuit să fie, judecând după cantitatea și densitatea cuprului și staniului. Un aliaj de 89 de cupru și 11°/0 staniu în loc de 8,615 are o densitate de 8,825. Prin compresie se formează și aliajele de cupru cu zinc, zinc cu staniu etc.. Expansiunea are loc în timpul formării aliajelor de mercur cu staniu, bismut cu mercur, bismut cu antimoniu, staniu cu plumb etc. De exemplu, aliajul Sn_2Pb (46,8 ° / 0 plumb) are ud. greutate 8.774, iar dacă s-ar forma fără expansiune ar trebui să aibă ud. greutate 9.232.
§ 10. Deci, desi solutiile isi schimba treptat ud-ul. greutate, în conformitate cu modificarea succesivă a compoziției, și aceasta este, parcă, semne ale amestecurilor mecanice, cu toate acestea, nu numai omogenitatea soluțiilor, saturația și varietatea solubilității, nu numai tranzițiile soluțiilor în anumiți compuși chimici, nu numai noi proprietăți care apar în soluții împotriva organismelor luate inițial pentru asta, 1 nici măcar nu bate. greutatea soluțiilor arată că acestea sunt compuși chimici, determinate de forțele inerente celor mai mici părți separate - particule și atomi - ale corpurilor care formează soluția.
Chimia soluțiilor este motivul pentru care soluția fiecărei perechi individuale de substanțe (de exemplu, apă și o anumită sare) trebuie

studiată separat, experimental, pentru a judeca compoziția după densitate - până când există

1 Să subliniem, de exemplu, că acidul clorhidric puternic descompune sulfura de antimoniu, formând hidrogen sulfurat, iar în prezența acidului clorhidric slab, hidrogenul sulfurat precipită sulfura de antimoniu. Scuipa a arătat asta. marginea cetăţii se află lângă compoziţia HC1 + 6H2O. Soluțiile sunt mai puternice, în plus, sunt capabile să elibereze NaCl din soluție, în timp ce cele mai slabe nu? din această proprietate (G. G., 76, 744, 1873).

legi generale care guvernează schimbarea ritmului. greutatea soluțiilor și nu va oferi posibilitatea de a prevedea compoziția în avans. greutatea soluției. Aceste legi, evident și fără îndoială, vor avea caracter de legi chimico-mecanice, deoarece soluțiile constituie un pas în trecerea de la fenomenele pur chimice la cele explicit mecanice. Degajarea drumului în acest sens - prin colectarea și prelucrarea materialului acumulat în știință, împrăștiat în analele științei, este unul dintre scopurile lucrării propuse. Acest scop, însă, este atât de îndepărtat și atât de abstract încât nu ar putea de unul singur să dea putere cheltuirii masei de muncă și timp care sunt necesare pentru a-l atinge, mai ales că, folosind doar o parte din ele pentru o nouă experiență. dezvoltarea uneia dintre numeroasele întrebări specifice legate de soluții, se poate spera că se obține un mare interes prin contribuția la depozitul de cunoștințe empirice. Dar am un alt scop viu: toată lumea știe că oud. greutățile soluțiilor sunt utilizate la fiecare pas în laboratoare, fabrici și industrie în general. Și este de dorit să adun, să curăț și să ascuți unealta pentru această nevoie. Determinarea cantitativă a compoziției, chiar și cu ajutorul unor astfel de mijloace facilitatoare precum titrarea și colorimetria (analiza prin nuanță de culoare), este mai complicată, mai lungă și uneori mai îndoielnică decât determinarea compoziției prin bătăi. greutate, desigur, nu în toate, dar în multe cazuri. Cunoscând, cât mai exact posibil, dependența de bătăi. greutatea din compoziție, se poate face apoi cu ușurință, în cazuri adecvate, o determinare cantitativă a compoziției cu mare precizie, în câteva minute de timp. Dacă această judecată de fiecare dată va avea o limită în gradul de acuratețe de determinare a bătăilor. greutate, cu atât mai mult va fi determinat de gradul de acuratețe al informațiilor despre dependența compoziției de sp. greutate. Prin urmare, scopul meu imediat este să colectez* și să procesez informații fiabile despre acest subiect, cu atât mai mult cu cât cele care sunt încă în circulație ar trebui adesea înlocuite de mult cu altele mai bune și, fără a lucra toate detaliile alegerii, este adesea imposibil de făcut o alegere. Acest lucru este clar din exemplul multor noi

studii fizice și chimice ale soluțiilor (supra conductibilitate electrică, coeziune, vâscozitate, indice de refracție etc.), în care a fost necesar să se cunoască atât rezistența soluției, cât și densitatea acesteia; cercetătorii (de exemplu, Kohlrausch, Quincke, Lenz, Gladstone, Kanonnikov și mulți alții) au trebuit să facă ei înșiși această activitate secundară. Datorită acestui fapt, totuși, s-a

acumulat un stoc de date, dar de foarte multe ori nu există nicio certitudine în cifre.
În unele cazuri, de exemplu, atunci când se determină conținutul de alcool sau glicerol în amestecurile lor cu apă, nicio altă metodă nu oferă un mijloc atât de accesibil, precis și rapid pentru a aprecia compoziția ca determinarea bătăilor. greutate. În determinarea zaharurilor, acizilor, sărurilor și bătăilor alcaline. greutățile soluțiilor lor scurtează adesea timpul necesar analizei. În viitor, când informațiile vor deveni exacte, va fi posibil să se reducă chiar și metodele obișnuite de analiză a greutății prin transferarea substanței separate în soluție și determinarea cantității de substanță dizolvată - sp. greutate. Acest lucru poate da greutatea substanței separate cu mare precizie și, în plus, foarte rapid. Și deși analiza pentru bătăi. Greutatea soluțiilor implică absența unei a treia substanțe străine (într-o soluție de sare de altă sare), dar la dezvoltarea unui obiect, trebuie să ne gândim că vor exista modalități de a ocoli acest dezavantaj. Supunerea substanței conținute în soluție la o anumită modificare chimică și determinarea modificării bătăilor. Greutatea corespunzătoare acesteia, se poate spera, în unele cazuri, să se obțină informații despre conținutul unei substanțe modificate sau nemodificate în prezența unui al treilea corp.Așadar, Chansel, observând o modificare a volumului unei soluții de zahăr în timpul inversării acesteia din acțiunea acidului sulfuric, a propus această metodă ca zaharometrică. În multe cazuri, puritatea și valoarea unei substanțe comercializabile pot fi apreciate dizolvând o probă din aceasta într-o cantitate cântărită de apă și determinând ritmul. greutatea soluției rezultate. Acesta este, de exemplu, melasa. Chiar și puterea reală a acidului sulfuric poate fi apreciată cel mai bine prin ridicarea acesteia prin adăugarea unei anumite cantități de apă (pentru aceasta trebuie să cântăriți

mai întâi acid sulfuric determinat, apoi soluția obținută din acesta, și nu apa adăugată, deoarece o parte din acesta se va evapora atunci când este amestecată) până la o astfel de diluție, la care ritmul se schimbă cel mai mult. greutate cu compoziția. Concluzia obținută în acest caz va fi de multe ori mai precisă decât definiția directă a bătăilor. greutate, pentru că bate. greutatea acidului sulfuric puternic se modifică puțin odată cu adăugarea de apă, iar cu o anumită diluție mult mai mult. Tehnici similare, împreună cu dezvoltarea mijloacelor pentru determinarea precisă și rapidă a bătăilor. ponderile nu sunt încă cunoscute pe scară largă publicului larg și, prin urmare, în locurile potrivite ale prezentării mele, nu voi omite să le subliniez semnificația cu exemple particulare și să completez lacunele din cercetare și prin aceasta sper să contribui la o aplicare și mai largă și mai precisă a metodei de determinare a bătăilor decât acum. ponderile soluțiilor la o judecată rapidă asupra compoziției lor. Mai mult, va fi evident că stocul actual de date exacte cu privire la dependența s.p. greutatea din compoziția soluțiilor de foarte multe ori fie suferă de incompletitudine, fie este lipsită de posibila acuratețe, fie chiar nu există în acele cazuri în care este necesar să o aibă pentru practică în fabrică și laborator și, prin urmare, reunind toate material găsit în analele științifice, aflate la dispoziție, sper să evoce noi completări la acest gen de observații și, prin urmare, să ajut la extinderea zonei luate în considerare în aplicarea practică a

analizei. Eu însumi, cu timp și mijloace limitate, nu pot contribui decât în câteva cazuri la această creștere dorită a exactului material de bază, pentru că, oricât de simple ar părea la început studii de acest fel, în realitate nu sunt doar foarte lungi, dar, în plus, ele prezintă uneori dificultăți neașteptate în obținerea unor substanțe cu adevărat pure necesare determinărilor de bază și în determinarea adevăratei compoziții, pe care am experimentat-o deja în timpul investigarii soluțiilor de alcool în apă, după cum se poate aprecia din descrierea detaliată a acestei cercetări a al meu în eseul „Despre combinația alcoolului cu apă” (Sankt Petersburg, 1865). Studiul propus este în esență o continuare a lui

lucrarea mea menționată. Ea, fiind motivată de sarcini de natură pur teoretică (căutarea compoziției alcoolului care reprezintă cea mai mare compresie), după cum se dovedește ca urmare a ultimilor 20 de ani, a servit și ca practică directă a materiei, deoarece mai întâi în Olanda, apoi în Germania1 și parțial în Austria, rezultatele acestei lucrări miniere sunt luate ca bază a alcoolometriei, care oferă pentru vinificație, distilare și afaceri cu accize singura posibilitate de calcule tehnice cantitative. Atunci, ca și acum, sunt sigur că nu numai că nu există discordie, dar există o armonie completă de unitate între acele cerințe care prezintă interes pur științific, teoretic abstract, și cele cu care acea fabrică, industrie comercială și industrială în general. se referă la afaceri.activitate pe care unii ar dori să o considere ca o practică vie. Deja mai sus, în câteva cuvinte introductive, și la finalul studiului mai detaliat, pe ansamblul datelor, încerc să deslușesc, în măsura în care forțele mele îmi permit, acele interese pur chimice care există în informații exacte despre raport. a compoziției soluțiilor la sp. lor. greutate. Acum consider că este necesar să acordăm atenție faptului că scopul unui studiu experimental, cât mai exact și general al subiectului dependenței luate în considerare nu poate fi atins fără a generaliza informațiile culese, doar pentru aceasta de la bun început, că este necesar să existe scale pentru a determina gradul de încredere în observațiile acestei serii altfel, adică, fără aceste ponderi de generalizare, nu se poate baza doar pe date experimentale oarbe, ceea ce devine clar atunci când există două sau mai multe serii inconsistente de date experimentale. referitor la aceeași soluție. Deci, chiar și pentru un corp ca

1 În legătură cu Germania, am aflat despre aceasta abia recent de la Physika-lischchemische Tabellen von Landolt und Bõrnstein (Berlin, 1883), unde se afirmă în mod explicit la p. 150 că. Comisia Germană de verificare (Kaiser-liche Normal Eichungs Kommission) a fundamentat datele acceptate de aceasta pentru contoarele de alcool pe concluziile mele. Aici nu strică să menționăm că mai avem sistemul datelor Tralles deja învechite, care era folosit anterior în Germania.

acid sulfuric, și chiar și între cele mai bune observații în unele procente există discrepanțe experimentale și mai mari, de exemplu, pentru un acid care conține 17,88% H_2SO_4 (o astfel de soluție corespunde formulei $H_2SO_4 25H_2O$), sp. greutatea la 0 ° conform lui Bino este de 1,1376, iar după Marignac 1,1337 și o astfel de diferență de

bătăi. greutatea corespunde cu aproximativ o jumătate de procent de acid sulfuric sau aproximativ o patruzecime din conținutul său. Pentru acidul sulfuric de putere considerabilă, tocmai cel care este cel mai solicitat în afacerile din fabrică și în comerț, discrepanțele în citiri se ridică la procente întregi și chiar mai mult, după cum vom vedea, analizând datele legate de acesta. În soluțiile mai puțin studiate, totuși, există uneori cazuri de eterogenitate chiar mai mare. Astfel, datele lui Franz pentru soluțiile de triclorura de fier sunt complet în contradicție cu datele lui Schult pentru aceeași soluție. Oud. greutatea 1,55 corespunde la aproape 55% după Franz și mai puțin de 50% după Schult. Judecând după datele lui Kemmerer, soluția bătăilor. greutatea 1,052 conține 10% anhidridă iodică, iar conform lui Thomsen doar 5,8%. Desigur, este adesea posibil să se facă o alegere între date, judecând după descrierea metodelor de investigare sau direct după numele cunoscut – bineînțeles exact – al observatorului. Dar o astfel de alegere uneori nu corespunde realității. Atunci când datele sunt apropiate, adică atunci când diverg doar în limitele posibilelor erori de observare și, de asemenea, în absența criteriilor de selecție, trebuie să aveți încredere în rezultatul mediu, dar nu dă încredere și introduce întotdeauna îndoială. Și așa ar rămâne problema cunoașterii experimentale dacă informațiile ei nu ar fi luminate de construcții teoretice, al căror scop, în cele din urmă, este întotdeauna, pornind de la câteva propoziții de bază, de a prezice particularitățile realității. Chiar și prima relație, ca să spunem așa geometrică, cu obiectul de observație dă deja indicii de o calitate prețioasă. Să fie cunoscut numărul de bătăi. greutăţile soluţiilor, schimbându-se succesiv în * compoziţie. Natura soluțiilor este de așa natură încât, cu o succesiune de modificări în compoziție, va exista cu siguranță o schimbare treptată a ritmului. greutate, atât de gradat încât un mic 28*

o creștere a cantității de solvent sau de corp dizolvat va produce o modificare mică, dar definitivă a sp. greutate. Și astfel de fenomene pot fi întotdeauna exprimate grafic printr-o linie curbă solidă, schimbându-și treptat îndoirea sau alergarea, adică înclinarea față de axele de-a lungul cărora este marcată compoziția sau ritmul. greutate, iar astfel de curbe cu un grad de aproximare cunoscut pot fi întotdeauna exprimate algebric. Prin urmare, dacă înfățișăm grafic seria de date obținute, trasând de-a lungul unei axe compoziția, exprimată într-un fel sau altul, ca procent sau număr de particule, și de-a lungul bătăilor celeilalte axe. greutate, atunci datele observaționale vor fi exprimate într-o curbă subțire, al cărei aspect și proprietăți singure pot deja deja multe pentru a judeca meritul observațiilor, deoarece cu observații slabe, se va dovedi o linie întreruptă, indicând în mod clar existența erori în determinarea uneia sau alteia variabile - compoziție sau sp. greutate, sau ambele. De exemplu, putem compara observațiile lui Kemmerer (Pogg. Ann., 138, 402, 1869) și Thomsen (Ber., 71, 1874) asupra unei soluții de anhidridă iodică J2O5 în apă. Observațiile lui Thomsen sunt exprimate ca o curbă uniformă, iar datele lui Kemmerer ca o linie întreruptă, motiv pentru care se poate deja concluziona, cu o oarecare probabilitate, că datele lui Thomsen sunt colectate cu mai multă atenție, ceea ce este, de asemenea, în conformitate cu binemeritatul științific. faima de care se bucură numele acestui chimist danez. Dar prezentarea grafică a datelor,

care este foarte potrivită pentru birou, unde nu este nevoie să se limiteze la dimensiunea grilei pentru trasarea punctelor de observare, poate servi doar în beneficiul acurateței comparațiilor atunci când este făcută în dimensiuni mari. Și acest lucru nu este deloc incomod pentru imprimare. Și atunci, oricare ar fi dimensiunile grilei, reprezentarea grafică a datelor nu poate depăși un anumit grad de distincție, și prezintă multe alte dificultăți, pe care nu cred că este necesar să le luăm în considerare aici. Este util ca ajutor, vizibilitate. Armonia liniilor care exprimă cursul fenomenelor naturale, măsurabile în cele două variabile ale lor, se poate face evidentă algebric, prin calcul, din

fluxul de date. Cum se face în aplicarea expresiei dependenței densităților soluțiilor de compoziția lor, dacă să ia bătăile ca o variabilă. greutate sau volum, iar pentru un alt procent sau compoziție chimică, parțială, într-un cuvânt, cum să interpolăm datele experimentelor pe care le analizăm, cred că este cel mai convenabil să luăm în considerare exemplele particulare, pentru care aleg soluții din două corpuri, aproape mai mult decât toate cele studiate - acestea sunt soluții de sare comună și acid sulfuric (cap. II și III).
Pe lângă evaluarea metodelor de observare și a construcțiilor geometrice ale rezultatelor acestora, analogiile chimice, bazate pe informații despre transformările corpurilor și celelalte proprietăți ale acestora, servesc apoi ca măsură pentru a convinge corectitudinea datelor de măsurare a densității. Și această latură a subiectului, precum și prezentarea încercărilor de a găsi legi naturale care guvernează relația de oud. ponderile soluțiilor, trebuie precizate în analiza particularităților, pentru că acolo se vede gradul de adecvare a acestora pentru problema cunoașterii reale a subiectului.
Prin urmare, atenția noastră principală în studiul propus se concentrează pe detaliile referitoare la soluțiile organismelor investigate până în prezent. Dedicând două capitole celor două exemple tipice de soluții menționate (sarea comună este aleasă ca reprezentant al solidelor cu solubilitate limitată, iar acidul sulfuric este un tip de lichide solubile în apă în toate proporțiile), apoi iau în considerare datele referitoare la soluții de aproximativ 200 de corpuri diferite.
Dar înainte de a trece la această analiză a particularităților, este necesar să spunem despre acele două variabile: oud. greutatea si compozitia, - pe care le vom considera dependenta - tot ceea ce de care depinde certitudinea exprimarii lor. Pentru claritatea și concizia prezentării părții descriptive a studiului, acest lucru nu poate fi evitat, altfel ar putea rămâne neînțelegeri sau ar trebui făcute digresiuni în prezentare, întunecându-i cursul. Aceste note generale referitoare la ud. greutățile și compoziția soluțiilor, sunt stabilite după aceasta în cinci paragrafe. Scopul lor este

cu toate acestea, nu numai pentru a facilita prezentarea ulterioară, ci și pentru a le facilita viitorilor cercetători, în special începătorilor, să contribuie prin lucrările lor la acumularea de material experimental legat de ud. greutățile soluției. Aceste noi lucrări sunt necesare nu numai pentru tehnologie și analiză, ci și

pentru dezvoltarea problemei încă neclare a naturii soluțiilor. Această întrebare este acum pe ordinea de zi în știință și nu ar fi deplasat să exprimăm aici dorința ca forțele proaspete rusești să-și dedice mai des lucrările acestei părți a chimiei. Abashev, Alekseev, Kanonnikov, Konovalov și alți oameni de știință ruși și-au contribuit deja cu lucrările la această parte a chimiei, care acum ocupă mintea multor oameni de știință din Europa.

§ I. Amendament ud. greutăți pentru cântărire în aer. Dacă densitatea d a unei soluții este determinată prin cântărirea unui vas cu o soluție și apă, fără a se determina presiunea și temperatura aerului în care s-au efectuat cântăririle , atunci este totuși posibil să se facă o corecție foarte apropiată de realitate 1 necesar pentru cântărirea în vid, deoarece în condiții normale (în cameră la temperaturi de la 10 la 20 ° și la presiuni de la 730 la 770 mm), greutatea unui metru cub. măsurile de aer este aproape de 0,0012,2 dacă greutatea aceleiași măsuri cubice de apă = 1, iar greutățile (alama) au sp. greutate aproximativ 8 și nu mai mult de 9, în medie 8,5. Să numim prin P greutatea unui volum dat de soluție, iar prin p greutatea aceluiași volum de apă. Volumul de aer deplasat la cântărirea lichidelor cântărește deci aproximativ p · 0,0012, dar greutățile pierd în greutate la cântărirea unei soluții -—— = p · 0,00014, iar la cântărirea apei / > • 0,00014; acţionează greutatea aerului deplasat de greutăţi

1 O corecție precisă necesită cunoașterea la fiecare cântărire a altitudinii barometrice, a temperaturii și umidității balanței, a volumului real al vasului și a densității greutăților. Informațiile necesare se găsesc în cursurile de fizică și în scrierile mele: „Despre combinația alcoolului cu apa”, „Despre elasticitatea gazelor”, „Despre nivelarea barometrică”.

2 În limitele specificate de temperatură și presiune (și umiditatea), această greutate poate varia de la 0,00115 la 0,00126.

în cealaltă direcție față de greutatea aerului deplasat de lichide, deoarece greutățile stau pe una, iar lichidele pe cealaltă tigaie a balanței. Prin urmare, greutatea adevărată (în vid) a soluției va fi P-\-p · 0,0012 - P · 0,00014. Și din moment ce d sau necorectat-R R bate greutatea soluției este - -, atunci în loc de p puteți pune și, prin urmare, greutatea soluției în gol este egală cu

/> · (0,99986 + ^^J.

În mod similar, greutatea apei în vid se dovedește a fi aproape de p p · 0,0012 - p · 0,00014 sau de p · 1,00106. Bataia dorita. greutatea în vid, adică corectată pentru greutatea în aer, este egală cu greutatea soluției în vid împărțită la greutatea apei în vid. Acest coeficient va conține doar d, adică bătăi. greutatea fără corecție, 1 și de aceea, știind-o, vom găsi ponderea adevărată.- și anume, este egală cu:

0,0012

0,99986 + -

d----- d = d . 0,99880 + 0,00120 = d ψ 0,0012 (1 - d).

1 Acest lucru se va întâmpla, strict vorbind, numai când P și p se obțin cu aceeași greutate a aerului. Dacă nu este cazul, dacă, de exemplu, greutatea apei p este determinată cu aer uscat și rece, când greutatea sa este aproape de 0,00125, iar greutatea soluției P este determinată cu aer cald și umed, când greutatea este aproape de 0,00115, atunci corecția pentru ponderarea lor va fi diferită. Daca ud.

greutate fără corecție \u003d 1,5, apoi în condițiile menționate, cu modificarea, va fi \u003d 1,49948; dacă, la determinarea P, greutatea aerului este 0,00125, iar când p este 0,00115, atunci bpm corectat. greutatea va fi =1,49931. Dacă greutatea aerului la determinarea P și p este aceeași, atunci greutatea corectată va fi 1,49942 la 0,00115, iar la 0,00125 va deveni = 1,49937, adică va fi aceeași cu cea din tabelul de mai jos. De aici rezultă două concluzii evidente. În primul rând, la determinarea bătăilor. greutățile, greutățile apei și ale soluției trebuie observate direct una după alta, adică, dacă este posibil, la aceeași densitate a aerului, dacă se dorește, rezultatul direct al cântăririi poate fi corectat cu precizie în raport cu spațiul gol. În al doilea rând, este evident că, printr-o metodă diferită, erorile se pot strecura întotdeauna, în funcție de una care cântărește în aer și atingând a patra zecimală, (după cum se poate observa din comparația 1,49948 cu 1,49931), adică a cincea zecimală nu va fii de încredere dacă nu

Pe baza acestei expresii s-a întocmit tabelul atașat, în care sunt trei coloane: prima este d, sau densitate în aer, a doua dă corecția care ar trebui dată (apoi cu semnul -) -) la d sau luat (apoi cu el semnul -) de la d a se bate. greutate în vid; în a treia coloană este dată ritmul corectat. greutate, t., e. legat de vid;

Densitatea în aer	greutate in golDensitate in aerCorrectionSpd. greutate goală
0,7000	+0,000360,70041,6000–0,000721,5993
0,8000	+0,000240,80021,7000–0,000841,6992
0,9000	+0,000120,90011,8000–0,000961,7990
1,0000	01,00001,9000–0,001081,8989
1,1000	-0,000121,09992,0000 -0,001201,9988
1,2000	-0,000241,19982,5000 -0,001802,4982
1,3000	-0,000361,29963,0000 -0,002402,9976
1,4000	-0,000481,39953,5000-0,003003,4970
1,5000	-0,000601,49944,0000 -0,003603,9964

Este evident că la determinarea ud. greutățile precise până la a patra zecimală ar trebui să facă întotdeauna corecția în cauză, dar atunci când cineva se mulțumește cu trei zecimale și are de-a face cu soluții care diferă puțin de apă, atunci poate fi neglijat. Dacă se cere să aibă o eroare de cel mult 0,00005, este necesar să se corecteze orice cântărire pentru greutatea aerului deplasat, așa cum este descris în lucrarea mea „Despre combinația de alcool cu apă”, 1865. Pentru o precizie și mai mare în determinarea ritmului. greutăți, sunt necesare metode ale celor mai precise determinări fizice, mai ales dacă densitatea diferă semnificativ de unitate. Dar chiar și cu aceste metode, este greu de posibil astăzi să aducem acuratețe absolută la milioane de densitate, deoarece în majoritatea cazurilor bate. greutatea se modifică deja în milionimi

corectare constantă exactă pentru gol. Numai de asta, toate datele diferiților cercetători nu pot reprezenta în niciun caz acuratețe în a cincea zecimală și, deoarece sunt produse în cele mai diverse condiții, ne putem aștepta întotdeauna la o diferență chiar și la a patra zecimală, chiar și de la o reducere la gol. .

fracții atunci când temperatura se modifică cu sutimi de grad, iar setarea acurateței termometrului și a constantei temperaturilor cu mare dificultate se realizează în termeni absoluti până la sutimi de grad. În plus, există multe alte motive care nu permit atingerea preciziei specificate, de exemplu, sensibilitatea balanței, alinierea greutăților, higroscopicitatea suprafeței vaselor, inegalitatea compoziției aerului (în special umiditatea) în echilibru și în aerul înconjurător etc. Dar în unele condiții excepționale, definiția densității relative poate fi ajustată la ppm. Așa este, de exemplu, cazul soluțiilor slabe, așa cum intenționez să arăt în studiul acestui subiect, dacă am ocazia și, cel mai important, timpul să o duc la îndeplinire.
Daca ud. greutatea soluţiei se determină prin cântărire hidrostatică, apoi, apelând prin pQ greutatea flotorului în aer, prin p1 greutatea acestuia în apă, prin p2 greutatea acestuia în soluţie, sp. greutatea, fără corecție pentru gol, va fi
/7_Ro~ P2
Po-Pi*
Oud adevărat. greutatea referită la gol va fi la fel de diferită de aceasta d ca în cazul cântăririi unui vas cu apă și o soluție.1
Când, la determinarea bătăilor. greutate, se folosește metoda flaconului și când un vas sigilat servește ca contragreutate, egală ca volum și greutate cu flaconul pentru a conține soluția și apă, atunci
1 Menționez această împrejurare pentru că uneori acest subiect, care este în esență extrem de simplu, este considerat incorect. Deci, B. Franz, în 1872 (J. pr. Ch., 5, 274), determinând bătăi. greutatea soluțiilor 21 s®li, a folosit fie metoda de cântărire a baloanelor de litri (metoda fiolelor), fie metoda cântăririi hidrostatice și scrie că într-un caz corectarea pentru gol necesită scădere, iar în celălalt - adăugare a greutății aerului deplasat, care poate duce la o infidelitate semnificativă, dacă exact asta a făcut Franz, iar expresia sa nu constă într-o alunecare întâmplătoare a limbii; este imposibil să judeci cu acuratețe cum a făcut de fapt o corecție pentru gol, deoarece în articolul său nu există numere de cântărire autentice, iar tributul este direct deja calculate bătăi. greutate.

se crede în mod obișnuit că nu există nicio corecție pentru greutatea aerului deplasat de lichid,1 dar acest lucru nu este adevărat într-un sens absolut și condiționat. În primul rând, deoarece greutățile încă mai deplasează aerul, iar greutatea acestuia este variabilă în diferite condiții atmosferice. Fie greutatea apei de 10 g, cu condiția ca greutatea aerului = 0,00123 (de exemplu, la o presiune de 765 mm și la o temperatură de -|- 14 °), iar greutatea soluției să fie de 16 g (pentru exemplu, acid sulfuric), cu condiția ca aerul să fie de aproximativ 0,0015 (la o presiune de aproximativ 735 mm, la o temperatură de aproximativ 23 °). Apoi puteți număra ritmul: greutatea este 1,60000, dar între timp va fi (dacă greutățile au ritm.
15 9908
greutate -8) 0 0392-= 1G-60081. Menționez acest lucru tocmai pentru că la corectarea golului, se uită foarte des că greutățile deplasează aerul în același mod ca obiectul cântărit. Dar, pe lângă această infidelitate absolută, cu metoda de tare cu un vas sigilat, se face adesea o altă greșeală condiționată, și anume, la instalarea containerului în sine. Metoda este corectă numai dacă (la greutate

constantă a aerului) când, în timpul tarii, vasul (balonul) care trebuia să conțină lichidul era absolut gol, adică nu conținea aer. Dacă nu este cazul, așa cum este de obicei cazul, atunci oud. greutatea trebuie totuși corectată pentru greutatea aerului deplasat de lichid, ca în condiții normale.
Numerele date pentru ud. greutățile soluțiilor, din toate punctele de vedere, devin cele mai puțin fiabile atunci când sunt obținute cu ajutorul hidrometrelor, sau topurilor, indiferent de sistem ar fi acestea. Aceasta nu numai pentru că sunt măsurate pe o scară pregătită de producător și pot conține erori, ci pentru că: 1) sistemul de hidrometre este încă insuficient dezvoltat; 2 este atât de condiționat încât la tranziție
1 La fel a făcut și domnul Ostwald, de exemplu, în investigațiile sale chimice volumetrice extinse și remarcabile în multe privințe (Vezi J. pr. Ch., 16, 385, 1877).
2 Deci, de exemplu, ud. greutatea indicată pe hidrometre ar trebui să includă deja o corecție pentru cântărirea în aer, dar acest lucru nu se face.

de la un producător la altul, se constată deja diferențe semnificative în diviziunile hidrometrelor / mai ales datorită varietății temperaturilor condiționate inițiale și a tot felul de corecții pentru acestea; 2) însăși citirea pe hidrometre se face fie de-a lungul marginii superioare a meniscului (de exemplu, în excelentele hidrometre de la Bodin, la Paris), fie de-a lungul planului inferior al meniscului, iar erorile practice sunt ușor de introdus (de la setare). ochiul deasupra sau sub nivelul lichidului) și 3) atracția capilară (producând un menisc sau o modificare a nivelului lichidului în apropierea tijei hidrometrului) modifică citirea hidrometrelor de la o soluție la alta, astfel încât un hidrometru care este corectă pentru soluțiile de zahăr nu va fi complet adevărată pentru soluțiile de acid sulfuric, glicerol sau sare. Mai mult, însăși sensibilitatea hidrometrelor, care sunt practic convenabile (adică cele în care partea scufundată nu este mare, iar tija de gradare nu este deosebit de subțire), nu permite să se obțină cu ele posibila acuratețe a determinării bătăilor. cântare. Corecțiile pentru cântărirea în aer și temperatură sunt foarte condiționate aici și, prin urmare, citirile hidrometrice nu sunt potrivite pentru determinări precise, iar în prezentarea următoare, în general, nu le folosim și nu au fost studiate în ultimii ani cu privire la relația de compoziție. a sp. greutate.
Din cele de mai sus nu trebuie dedus că în practică, în special în practica de fabrică și de laborator, hidrometrul este un instrument nepotrivit. Nu - este foarte convenabil și practic important, doar pentru fiecare instrument este necesar să se facă o reglare specială în exact tipul de lichide pentru care va fi folosit hidrometrul. Deci, în toate statele, comisiile speciale de inspecție calibrează contoarele de alcool, care sunt desemnate pentru a determina conținutul de alcool în amestecurile sale cu apă.
1 Așadar, de exemplu, unii fac împărțiri ale hidrometrului Baumé, pe baza regulii date de Baumé (10 ° înseamnă că hidrometrul este scufundat într-o soluție care conține 10% sare); altele pleacă de la acid sulfuric puternic, numărându-l la 66 ° Baum.

§ 12. Amendament ud. greutatea pe temperatura apei. În știință, este în general acceptat să se atribuie bătăi. greutatea tuturor corpurilor, la toate temperaturile, la apă, care are cea mai mare densitate, adică la apă la o temperatură de 4 ° C. Apoi bate. greutatea arată că un anumit volum al unui corp, de exemplu o soluție, cântărește de atâtea ori mai mult decât același volum de apă la 4 °. Avantajul unei astfel de condiții nu este doar că devine clar pentru toată lumea, fără o desemnare specială, ce fel de substanță este luată ca unitate sp. greutăți, dar mai ales în faptul că același sistem este recunoscut ca punct de plecare pentru un raport rațional de măsuri normale și greutăți în sistemul zecimal comun, metric de măsuri, deoarece conform acestuia 1 cu. m de apă la 4 ° înseamnă greutatea unei tone (în gol), sau 1000 kg, sau un milion de grame și un cubic. decimetrul 1
(1 dm \u003d -m), sau un litru de astfel de apă, cântărește 1 kg într-un gol sau 1000 g cubic. centimetru - 1 g, cub. milimetru - 1 mg. Acest sistem de greutăți este folosit deoarece este zecimal și este ușor să treceți de la dimensiuni liniare la greutate cu el. ·
Prin urmare, în studiul suplimentar, toate bate. greutățile sunt enumerate în raport cu apa la 4° și cu cântărirea în vid. Aceștia sunt notați în continuare cu s sau 5, spre deosebire de densitățile d, referite la una sau alta temperatura apei. Și astfel încât în acest sens să nu existe nicio îndoială, acolo unde este cazul, cu numărul de bătăi. greutatea este o fracție, al cărei numărător înseamnă temperatura lichidului, iar numitorul este temperatura apei, luată ca unitate în acest caz. Deci, numărul 17 5°
1.3836 arată că bate. greutate dată la 17,5°, în apă la 17,5°; in raport cu apa la 4° aceasta aceeasi bataie. greutatea va fi de 1,3818
. Din tocmai motivul pentru care mulți cercetători
Interpreții nu dau suficiente indicații în acest sens, numerele lor nu pot fi folosite, nu pot fi considerate nici adevărate, nici false - pur și simplu sunt insuficiente. De exemplu,. Quincke în Annalen lui Poggendorff (160, 337, 1877), descriind investigațiile sale remarcabile asupra coeziunii soluțiilor saline,

oferă o mulțime de date despre raportul dintre compoziția soluțiilor și bătăile lor. greutate, dar în același timp nu dă nici temperatura soluțiilor, nici temperatura apei la care sunt raportate citirile acesteia și, prin urmare, întregul stoc de numere colectate de el nu poate servi în scopul studiului nostru.
Deși mulți cercetători, precum Marignac, F. Kohl-rausch și alții, atribuie oud. greutate la apă la 4 °, dar totuși majoritatea cercetătorilor de soluții atribuie bătăi. greutate la apă la temperatura aleasă de ei. Astfel, Gerlach se referă la apă la 15°, Kremer la apă la 19,5°, Balling și Brique dau bătăi. greutatea soluțiilor de zahăr față de apa la 14° P = 17,5°, iar această temperatură în zaharometrie a devenit normală, ca și în alcoolometrie temperatura apei la 60°F = 15,55°, datorită faptului că Gilpin își raportează definițiile amestecurilor. de alcool cu apă la această temperatură etc. Această varietate de norme nu permite comparații și comparații și a dus la neînțelegeri de mai multe ori. În studiul nostru, toate datele Cântarul se reduce la cântărire în vid și se referă la apă la 4°.

Pentru a putea trece la S-ul dorit din densitatea d, referită la apă la /°, este necesar să se cunoască modificarea sp. greutatea apei însăși pe măsură ce temperatura acesteia se schimbă. Ghidați de cele mai bune observații disponibile, vă prezentăm un tabel în care t reprezintă temperatură, s pentru bătăi. greutatea apei ds
(greutate centimetru cub) și - exprimă ritmul de creștere. greutăţi pe Io.1

1 Este de remarcat faptul că fenomenul foarte complex al expansiunii apei, care a făcut obiectul unei uriașe mase de studii, este prezentat în cea mai simplă formă când se consideră tocmai derivatele lui s față de t. Acest lucru este clar din juxtapunerea însoțitoare, unde Z este dat în prima linie și ds
al doilea este coeficientul de împărțire a derivatei la (t-4). Pentru ușurința tipăririi, acești coeficienti negativi sunt nesemnați, înmulțiți cu un milion și notați cu Δ.

t =	– 5°	0°	10°	15°	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Δ =	18	16,5	14,3	13,4	12,7	11,9	11,5	10,6	9,8	9,3	8,8	8,2	7,6	7,3

t = -5° s = 0,99929= +0,000161
0° . 0,99987+0,000065
+ 4° 1,000000
6° 0,99997–0,000030
10° 0,99974–0,000085
12° 0,99954-0,000112
14° 0,99929–0,000135
16° 0,99900–0,000160
18° 0,99865–0,000185
20° 0,99826-0,000207
25° 0,99714–0,00026
30° 0,99577–0,00030

Corectitudinea în cursul expansiunii apei și gradul de acuratețe al observațiilor individuale cu ajutorul unei astfel de tehnici (și desen) devin evidente.
Schimbarea cu temperatura apei (reprezentată pe ds
abscisă) privat (r-4), exprimat ordi-
nats.
nym. După ce am găsit dependența lui Δ de Z, prin integrarea expresiei sale, este ușor să obțineți valorile lui s la diferite Z. Dar și acum datele pentru apă, în special pentru temperaturi de peste 30 °, sunt inconsistente și inexacte chiar și în a cincea zecimală, care, după părerea mea, depinde (vezi lucrarea mea „Despre elasticitatea gazelor”, 1875, vol. I, p. 60), în principal de faptul că temperaturile erau determinate fie de aer, fie de termometre cu mercur ; diferența dintre prima și cea din urmă (cu calibrare perfectă) poate ajunge, după cum se știe, până la 0,2°, iar acest lucru ar trebui să afecteze precizia celei de-a cincea zecimale. Datele de la 35 la 60° mi se par deosebit de îndoielnice, dar, bineînțeles, doar la a cincea zecimală.

= 35° $ = 0,99418~dt = -° 00032
40° 0,99236–0,00036
45° 0,99036–0,00042
50° 0,98817–0,00045

60° 0,98334–0,00052
70° 0,97785–0,00058
80° 0,97192–0,00060
90° 0,96552–0,00066
100° 0,95854–0,00071
110° 0,9514

Dacă densitatea soluției d este dată în raport cu apa având o temperatură /, iar sp. greutatea s, apoi b.p. greutatea S a aceleiași soluții, adică densitatea acesteia față de apa la 4°, se găsește evident din proporția d: i - S: s; deci S = ds. Pentru a reduce calculele, sunt date două tabele. Unul (I) a fost compilat pentru acele zeci întregi de grade, pentru care, în continuarea studiului, se efectuează întregul calcul al bătăilor. greutăți de soluție; iar celălalt (II) pentru temperaturi între 10 și 20 °, în mediul căruia mulți cercetători au luat densitatea apei \u003d 1. Deoarece, judecând după totalitatea erorilor posibile ale experienței, acuratețea obișnuită a bătăilor. ponderile soluțiilor este limitată la patru zecimale și numai cu acest număr de zecimale sunt date toate concluziile ulterioare, apoi corecția este dată doar cu cinci zecimale. Pentru comoditatea setului tipografic al tabelului și a utilizării acestuia, toate corecțiile sunt date după înmulțirea cu 10.000, adică unitățile lor corespund celei de-a patra zecimale în d, iar a cincea este separată prin virgulă. Deci, dacă se dă o corecție - 22,6 pentru d = 1,3, atunci aceasta înseamnă că 0,00226 trebuie scăzut din d observat pentru a obține Ó*, prin urmare, este egal în cazul nostru cu 1,3-0,00226 = 1,29774. Evident, pentru valorile intermediare ale lui t și d, neprezentate în tabele, corecția poate fi găsită în proporționalitate, așa cum se face în orice tabel cu două intrări. Deci, în tabel. I și II, se dă o corecție P pentru densitatea observată d, raportată la apa prelevată la t° (prin urmare, d trebuie

I   t = 0°t = 10°t =20°t = 30°
¿ = 0,7   Π = -0,9–1,8–12,2–29,6
0,8 -1,0– 2,1–13,9-33,8
0,9 -1,2 - 2,3 - 15,7 - 38,1
1,0 -1,3 - 2,6 - 17,4 - 42,3
1,1 - 1,4- 2,9 - 19,1-46,5
1,2 -1,6- 3,1–20,9–50,8
1,3 –1,7- 3,4-22,6-55,0
1,4 -1,8- 3,6-24,4–59,2
1,5 -2,0– 3,9–26,1-63,5
1,6 -2,1– 4,2–27,8–67,7
1,7 -2,2– 4,4–29,6–71,9
1,8 –2,3– 4,7-31,3–76,1
1,9 –2,5- 4,9-33,1–80,4
2,0 –2,6– 5,2–34,8–84,6

II   t = 12°t = 14o-t = 15° 1t = 15,55° = 60° Φ 2
d = 0,7   P = –3,2– 5,0– 6,0- 6,6
0,8 –3,7- 5,7- 6,8– 7,5
0,9 –4,1- 6,4– 7,7- 8,5
1,0 –4,6– 7,1- 8,5- 9,4
1,1 -5,1– 7,8-9,4-10,3
1,2 -5,5- 8,5-10,2-11,3
1,3 -6,0- 9,2-11,1-12,2

1,4	-6,4- 9,9—11,9—13,2
1,5	-6,9—10,7—12,8-14,1
1,6-7,4-11,4-13,6-15,0	_
1,7-7,8-12,1-14,5-16,0	_
1,8	-8,3—12,8—15,3-16,9
1,9	-8,7-13,5-16,2-17,9
2,0	-9,2- 14,2-17,0-18,8

1 Michel și Kraft, Gerlach și mulți alți cercetători, în toate definițiile lor, au luat bataia ca unitate. scalează cu precizie apă la 15 ° C.

2 Gilpin și mulți englezi iau apă la 60 ° F ca unitate.

t= 40°	t= 60°t= 80°t= 100°
— 53,5	-116,6—196,6—290,2
- 61,1	-133,3—224,6—331,7
- 68,8	-149,9 - 252,7 - 373,1
— 76,4	-166,6—280,8—414,6
— 84,0	—183,3-308,9-456,1
— 91,7	-199,9—337,0-497,5
- 99,3	-216,6—365,0—539,0
-107,0	—233,2-393,1-580,4
-114,6	-249,9—421,2—621,9
—122,2	-266,6—449,3—663,4
-129,9	—283,2—477,4—704,8
-137,5	-299,9-505,4—746,3
-145,2	-316,5—533,5—787,7
—152,8	—333,2—561,6—829,2

t = 16°	t = 17,5° = 14° P 1t = 18°t = 19,5° 2
— 7,0	— 8,8- 9,5- 11,5
— 8,0	— 10,1— 10,8- 13,1
- 9,0	— 11,3— 12,2— 14,8
— 10,0	— 12,6— 13,5— 16,4
— 11,0	— 13,9— 14,9- 18,0
- 12,0	- 15,1 - 16,2 - 19,7
- 13,0	- 16,4 - 17,6 - 21,3
- 14,0	- 17,6 - 18,9 - 23,0
- 15,0	- 18,9 - 20,3 - 24,6
- 16,0	- 20,2 - 21,6 - 26,2
- 17,0	- 21,4 - 23,0 - 27,9
- 18,0	- 22,7 - 24,3 - 29,5
- 19,0	-'23,9 - 25,7 - 31,2
- 20,0	- 25,2 - 27,0 - 32,8

1 În zaharometrie, după Balling, luați în considerare apa la 14 ° R pe unitate.

2 Într-o serie de investigații, Kremere a luat în mod constant apă la 19,5°C ca unitate. De aceea sunt date numerele de corecție pentru această temperatură.

T

notăm dj, unde T este temperatura soluției), pentru a obține T

niya bate. greutatea 5 (deci S trebuie notat cu 5 unde T este din nou temperatura soluției), referitor la apa la cea mai mare densitate. 5 = corecția d~p dată în tabel pentru a patra zecimală. Dacă numim corecția P, atunci
+ 10.000'1
Semnul - (minus) la P arată că corecția pentru reducerea densității în raport cu apa la 4 ° este întotdeauna negativă, adică valoarea sa numerică este scăzută din d pentru a obține S.
Pentru a clarifica tabelele, dau exemple:
1) Pentru o soluție de sare comună de 10°/0-a la 20° Schiff (Lieb. Ann., 110, 76, 1859) d = 1,0705. Pentru aceeași soluție, Gerlach (Spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlõ-sungen, 1859, p. 119), tot pentru 20°, d= 1,07175. Pentru a face posibilă comparația, trebuie să știm că Schiff nu a corectat d pentru cântărirea în aer și a legat datele sale pentru sare comună cu apa la 20°. Corecții: pentru gol = -0,00008, iar pentru trecerea la apă 4° = -0,00186. Prin urmare, corect
20°
Data fixă a lui Schiff este 10% S = 1,06856. Gerlach a făcut o corecție pentru cântărirea în aer, dar a luat apă la 15 ° ca unitate și, prin urmare, datele sale corectate vor fi de 10% 20 °
NaCI S-¡p- = 1,07084. Prin urmare, citirile acestor cercetători diferă cu 0,00228. Vom vedea mai târziu ce grad de credibilitate trebuie să dea fiecare dintre aceste afirmații.
2) 1000 cu. cm de apă la 15 ° ce va da volumul unei soluții de sodă caustică care conține 10,879% oxid de sodiu, dacă Tunnerman pentru o soluție de sodă caustică care conține 10,879% oxid
1 Deoarece S = d s și deoarece S = d corecție, atunci corecția P = d XX 10300 (s - 1) = -d * 10000 (1 - s), unde s este luat din tabelul anterior.
Biblioteca „Runivers”

15°
sodiu, dă 1,1630? Corecție pentru cântărire
spirit = -0,00019, iar în raport cu apa 4° = -0,00099, și deci 5-^-= 1,16180. O mie de cuburi. centimetri de apă la 15 ° cântăresc 999,15 g și 1000 de metri cubi. cm din soluția caustică de mai sus, sodiul cântărește 1161,8 g, concluzând 100-10,879, sau 89,121 ° / 0 apă, adică în 1000 de metri cubi. cm de soluție de apă este conținută în greutate 1161,8 XX, ceea ce este egal cu 1035,41 g. Prin urmare, dacă 1035,41 g de apă da 1000 de metri cubi. cm soluție, apoi 999,15 g sau 1000 cu. cm de apă va da o proporție de 964,98 metri cubi. vezi Prin urmare, atunci când oxidul de sodiu 10% este dizolvat în apă, apare o astfel de compresie încât soluția ocupă un volum mai mic decât apa luată pentru ea, și anume, din 1000 de volume de apă se obțin doar aproximativ 965 de volume de soluție.
3) Gerlach, luând apă la 15 ° ca unitate, dă (lucrarea de mai sus, p. 124) pentru o soluție de sodă 10% sp. greutate la 0° = 1,11074, la 60° = 1,08407, la 100° = 1,05906; ce va fi bătut. greutate la aceleași temperaturi, numărând apa ca unitate la ele? Conform tabelului II găsim mai întâi ud. greutate în raport cu apa la 4°. Acestea vor fi: = 1,10979;=
100°
= 1,08314 și 4O = 1,05816. Apoi conform tabelului. I, numai cu o schimbare a semnului de la - la -|- (deoarece întrebarea este tocmai

atribuirea densității apei la aceeași temperatură 0 °, 60 ° și 100 °, pe baza greutății specifice în apă la 4 °), constatăm că densitatea unei soluții de sifon 10% va fi la -^- = 1,1099, la -|^- = 1,1012 100 °
J l gg ,
iar la 1Q0õ- = 1»1020. 1. e. prima densitate relativă
soluția scade odată cu creșterea temperaturii și apoi crește, adică expansiunea la temperaturi scăzute a soluției este mai mare decât cea a apei și apoi invers, cea a soluției este mai mică decât cea a apei. Acest fenomen general depinde, după cum vom vedea mai jos, de faptul că soluțiile se extind mai uniform decât apa în general.

§ 13. Despre temperatura soluţiilor. Dacă este de dorit să se obțină un concept precis al relației compoziției cu bătăile. greutate, este necesar să se țină cont cu strictețe de temperatura soluției, mai ales că soluțiile se extind diferit de apă, iar pentru diferite corpuri dizolvate, pentru diferite rezistențe și pentru diferite temperaturi, determinantul (precum și coeficientul) de dilatare se modifică . Exemplul dat mai înainte este suficient pentru a se convinge de necesitatea urgentă a unei determinări precise a temperaturii atunci când se discută legătura dintre sp. greutate cu compoziția. Pentru a arăta clar cât de puțin răspândite sunt considerațiile necesare în acest sens, voi cita exemplul lui Thomsen, cel mai cunoscut cercetător modern al soluțiilor. În lucrarea sa majoră „Thermochemische Untersuchungen” (Bd. I, 1882, pp. 46-58) Thomsen dă o serie de observații asupra bătăilor. greutățile soluțiilor și, ca și Marignac, le compară foarte elegant cu datele pentru capacitățile termice ale soluțiilor și sp. se dau ponderi cu patru zecimale si se trag concluzii cu privire la micile modificari ale volumelor, iar intre timp, in ceea ce priveste influenta temperaturii, Thomsen da o singura indicatie generala ca sp. greutățile sunt date la o temperatură de aproximativ ("von etwa") 18° (p. 46). Între timp, pentru acid sulfuric, bate. greutate de aproximativ 1,4, cu care începe tabelul Thomsen, pentru fiecare grad de temperatură, densitatea se modifică cu aproximativ 0,0008, deci trebuie să respecți și să ai prin toate mijloacele o indicație exactă a zecimii de grad pentru a utiliza a patra cifră zecimală în bătăi. greutate. După ce am studiat literatura extinsă cu privire la problema densităților soluțiilor, cred că, după determinarea compoziției, unul dintre principalele puncte de dezacord în indicațiile existente provine tocmai din faptul că până acum s-a acordat puțină atenție temperaturii de solutii, mai ales ca opinia despre apropierea dintre expansiunea apei si solutii nu foarte puternice. Această opinie este infirmată de cercetări, iar lucrarea propusă conține un set de date legate de aceasta. Colecția lor a servit drept ocazie imediată pentru toate cercetările mele și m-au interesat mai ales pentru că

că printr-o discuție despre expansibilitatea soluțiilor, cred, se poate clarifica problema de lungă durată și importantă a tuturor științelor naturale, referitoare la expansiunea apei, care este atât de excepțională în multe privințe. Tehnicile pe care le-am aplicat la discuția despre expansiunea lichidelor (ZhRFKhO, 1, 1884) sunt aplicate în continuare studiului expansiunii soluțiilor. Esența problemei se

rezumă la faptul că, spre deosebire de metoda obișnuită, conform căreia ras-dv
Consider că modificarea volumului cu temperatura este cea mai convenabilă și utilă1 de luat în considerare, adică schimbarea bătăilor. greutate cu temperatura (la care mă refer în continuare constant prin litera Æ), tocmai pentru că pentru masa lichidelor, creșterea temperaturii dt este proporțională cu scăderea dS sp. greutăți, adică
k = ^=-s¿,
unde k este determinantul (modulul) extensiei [35], SQ sp. greutatea soluției la 0°. Valorile lui K și k pentru multe lichide specifice, după cum arată observația (a se vedea mai sus
1 Că o astfel de luare în considerare a expansiunii lichidelor corespunde naturii lor este dovedit nu numai de masa celor mai bune observații asupra expansiunii normale (sub influența unor forțe interne inerente lichidelor) a multor lichide eterogene, ci mai ales de următoarele: circumstanțe: 1) Thorpe și Rücker (J. Gh. soc., 135, 1884) după ce am publicat articolul meu despre expansiunea lichidelor, au aplicat expresia de mai sus la determinarea punctului absolut de fierbere al lichidelor și au găsit, probabil, un acord complet între calcul și experimente, cu atât mai izbitor și neașteptat că concluzia lor este o expolare dincolo de limitele acelor temperaturi la care se determină constanța lui A și, mai mult, și pentru că în articolul meu recunosc expresia S = £0 + Kt doar ca prima aproximare a legii generale a expansiunii lichidelor;
2) D. P. Konovalov (ZHRFHO, No. 8, 398, 1886) a arătat că din teoria van der Waals pentru lichide se derivă exact ceea ce este exprimat în formulele anterioare, în timp ce pentru gaze urmează legea Gay-Lussac;
3) La reuniunea din noiembrie (1886) a Societății de Fizică, K. D. Kravitch a raportat că expresia considerată pentru expansiunea lichidelor satisface cerințele teoriei căldurii.

articolul 1884), sunt aproape constante cu schimbările de temperatură, dar variază de la un lichid la altul. Pentru apă și soluții, totuși, K și k se schimbă nu numai cu compoziția, ci și cu temperatura. Dacă K și k sunt constante și dacă volumul la 0°=1, iar la t notăm cu V [sv], atunci este evident că
5=50(1 - kt} = S^-\-Kt\
v= sau ~ = 1-kt, sau v = (1-kt)~L.
Departe de a considera aceste expresii ca fiind absolut exacte, la fel cum legile lui Gay-Lussac și Mariotte pentru gaze nu sunt absolut exacte, doresc să abordez, cu ajutorul soluțiilor, înțelegerea cauzei modificării valorii lui k pentru apă cu o modificare a t și, prin urmare, toate datele de furnizare pentru extinderea soluțiilor procesate în sensul conceptelor de mai sus. În practică, acest lucru se reduce la trucuri foarte simple. Dacă k este variabilă pentru un anumit lichid, atunci poate fi considerat constant doar într-un interval mic de schimbări de temperatură de la t2. Prin urmare, dacă greutățile specifice și S2 sunt date la și Z2, atunci obținem valoarea determinantului k în această limită de temperatură din două egalități:
Si = So(í - ftíi) și *$2=50(1 - kti)
Prin diviziune dau
6*i 1 — kti ó*2 1 — kt2 '

iar de aici găsim k. În același mod, dacă volumele v1 și v2 sunt date pentru n t2, atunci k poate fi găsit din cele două egalități.
— =1—kt. și — =1—kt2, ”1 1 2
k = Sy ^2 _ - y2/j\
*S*1Í2 „“'^2^1 ^1*1 —'
Evident, pentru apă și soluții apoase, pentru care k se dovedește a fi variabil cu temperatura, această variabilă este aproximativ limita

Factorul de expansiune trebuie găsit din diferențele de bătăi. greutatea la două eventual/temperaturi apropiate, iar rezultatul se referă
la temperatura lor medie. Să luăm ca exemplu acidul sulfuric. Kopp în 1855 (Lieb. Ann., 93, 157) a definit expansiunea acidului sulfuric care conține puțină apă după cum urmează:

t =	0°	20°	40°	60°
v =	1,0000	1,0123	1,0244	1,0364
5 =	1,7550	1,7337	1,7133	1,6934
	80°	100°	120°	140°
	1.0484	1.0605	1.0729	1.0857
	1.6742	1.6550	1.6358	1.6165

Din aceste date, conform (I), valorile lui k\

t =	10°	30°	50°	70°	90°	110°	130°
10000 k =	6.1	5'.8	5.7	5.5	5.5	5.5	5.5

Evident, valoarea determinantului de expansiune scade mai întâi rapid, apoi atinge o valoare constantă.
Fracția SJt sau K nu dă nimic mai mult decât o schimbare a bătăilor. greutatea pe Io la o temperatură medie între \ și ¿2, adică arată o modificare a bătăilor. greutate cu o creștere a temperaturii cu Io. Și această valoare este practic necesară pentru a merge de la ud. greutate la o anumită temperatură la bătăi. greutate la diferite temperaturi. Pentru a compara datele obținute de diferiți observatori, acestea trebuie în mod evident atribuite aceleiași temperaturi. Alegem următoarele opt temperaturi pentru comparație: 0°, 10°, 20°, 30°, 40°, 60°, 80°, 100° Celsius, numărând cu un termometru cu mercur. Deși, strict vorbind, ar fi necesar să acceptăm un termometru de aer ca normă, nu facem acest lucru pentru că aproape toți observatorii soluțiilor au fost ghidați până acum de termometre cu mercur, și nu de aer; trecerea de la citirile termometrice exacte (corectate) ale unui termometru cu mercur la citirile unui termometru cu aer nu poate fi considerată la fel pentru toate cazurile. Dacă carcasa termometrului s-ar extinde perfect uniform, atunci corectarea citirilor termometrului cu mercur la 50° ar ajunge la -|-0,3, dar deoarece coeficientul de dilatare al sticlei variază în funcție de temperatură),

atunci corecția variază în funcție de tipul de sticlă. Judecând după observațiile lui Grunmakh (1881) pentru sticla Turingiană, care este foarte des folosită pentru termometre, corecția la 50° este foarte mică și negativă, și anume = -0,05°; la 25° it = -0,12, adică mărimea corecției este în general mică. De aceea este posibil, atâta timp cât nu există observații precise, să ne ghidăm după indicațiile unui termometru cu mercur. Cu toate acestea, termometrele trebuie calibrate cu atenție, punctele lor fixe determinate, după încălzire trebuie

lăsate neutilizate o perioadă de timp pentru a determina temperaturi scăzute, citirile trebuie corectate pentru temperatura scalei etc., astfel încât citirile scalei să aibă o valoarea adevărată în zecimi și sutimi de grad; și, cel mai important, baia, a cărei temperatură este indicată de termometru, trebuie să mențină o temperatură constantă un timp suficient de lung pentru ca vasul cu soluția să ajungă la temperatura indicată de termometru. Toate acestea nu sunt întotdeauna respectate în mod corespunzător de către cercetătorii soluțiilor și, fără condiții speciale, foarte atent observate, observarea obișnuită a temperaturii duce la o eroare care ajunge până la zecimi de grad. Și deoarece la temperatura obișnuită, care servește cel mai adesea la determinarea ritmului. greutățile, chiar și soluțiile slabe își schimbă ritmul pentru fiecare grad. greutate cu 0,0003, chiar și apa însăși la 20 ° cu 0,0002, apoi numai din acest motiv, în condiții normale, sp. ponderile conțin erori în a cincea zecimală dacă există o eroare în zecimi de grad. La temperaturi mai ridicate, când este foarte dificil să ții baia la o temperatură constantă, trebuie să te așteptăm la erori în a patra zecimală, deja de la o setare de temperatură. Doar în aceste limite se mai poate vorbi de constanta sau de schimbări în expansiunea soluțiilor. Acest lucru se aplică în special unor determinări precum Kremers, Gerlach, Franz și mulți alții, care, după ce au ales o temperatură definită ca normală, au făcut întotdeauna toate determinările lor la ea. Deși această tehnică are avantajele ei, oricine a avut ocazia să lucreze cu băi cu temperatură constantă știe că este extrem de dificil să se mențină temperatura dorită în baie pentru o perioadă lungă de timp.

chiar și atunci când este aproape de temperatura camerei, deoarece chiar și abordarea observatorului are un efect clar în sutimi de grad chiar și cu o baie foarte mare.

Deci, pentru a aduce informații despre greutatea specifică a soluțiilor într-un sistem, este necesar în primul rând să studiem schimbările de temperatură ale acestora. Le vom găsi determinând pentru un t dS dat
"
bate schimbare ponderi dacă există o serie de definiții, dacă sunt cunoscute puține observații, atunci prin formula

(P)

adică direct în diferențe finite, vom determina valoarea batai schimbari. greutate raportând coeficientul K obţinut la temperatura medie a Militili, aceasta din urmă este mai posibilă şi cu atât mai legitim cu atât este mai aproape de t,2 şi mai constant determinantul extensiei k în formula $5=50(1-kt)$. În acest sens, este necesar

înștiințare

în primul rând, că cu denumirea noastră sau K

ei răspund - Æ50, iar în al doilea rând, că în toate cazurile cunoscute de mine, soluțiile, plecând de la apă și ajungând la saturație, dau un coeficient k sau K mai constant, cu atât sunt mai bogate în solut. Pentru apă, k conform (I) și K conform (II) se modifică foarte puternic cu temperatura1, și anume pentru apă:

t= 0°

10000 K= +0,7

20°

-2,0

40°
–3.8
60°
–5.1
80°
–6.1
100°
-7,0
Pentru o soluție de sare comună 10%, modificarea este deja mult mai mică, și anume, la aceleași temperaturi, este vorba (după Gerlach):
10000 Æ==–2 -3,5-4,5-5,7–6,0-6,8
1 Din moment ce beats. greutatea apei este aproape de unitate, atunci pentru ea k și K aproape că nu diferă ca mărime, deși diferă ca semn.

Pentru o soluție de 20°/o-a, modificările sunt și mai mici, și anume despre:
10000 Æ = -3,5 -4,5 -5,2-5,7-5,8 -6,0
Studiul dependenței lui K și k de compoziția soluțiilor este unul dintre obiectivele studiului întreprins de mine, mai ales că oamenii de știință s-au ocupat până acum puțin de extinderea soluțiilor și, prin urmare, datele de acest fel vor fi analizate sistematic. în descrierea soluţiilor individuale. În cap. II, despre soluțiile de sare comună, mă voi opri mai detaliat asupra metodelor de determinare a valorilor numerice din datele experimentale: K (coeficient de modificare a greutății specifice) și k (determinant de extensie). Din cele de mai sus este evident că, dacă K este o mărime negativă (deoarece greutatea specifică scade odată cu creșterea temperaturii, așa cum se întâmplă de obicei), atunci k este o mărime pozitivă, deoarece K = - kSQ.
§ 14. Expresia compoziţiei soluţiilor poate fi greutatea sau volumul. Acesta din urmă, folosit aproape exclusiv numai în alcoolometrie, este atât de arbitrar, atât de dependent de temperatura luată ca normă, atât de puțin aplicabil chiar și în practică,1 de dragul căreia a fost inventat, încât nu ne vom mai opri asupra lui. si nu vom aplica nicaieri. Cu toate acestea, trebuie subliniat că rapoartele de volum sunt de mare importanță în istoria soluțiilor, deoarece cercetătorii subiectului l-au tratat adesea din partea rapoartelor de volum, deși nu exprimau compoziția soluțiilor în volume. Am studiat, de exemplu, compresia care are loc în timpul dizolvării sau amestecării soluțiilor, raportul dintre volumul soluției și volumul de apă, în ea
1 Acest lucru reiese mai ales din exemplul cel puțin al acidului sulfuric, a cărui compoziție nu se gândește nici măcar să o exprime în procente de volum. Erau încă de o oarecare importanță atunci când trecerea de la greutate la volum necesita un calcul lung și confuz, dar acum, cu ajutorul sistemului metric zecimal, toate calculele de acest fel sunt efectuate atât de convenabil încât procentele de volum sunt ținute numai datorită obicei și, probabil, în viitor.ieși complet.

continute etc.De remarcat ca toate marimile volumetrice se obtin usor cu cunoasterea ud-ului. greutate, pentru că nu este altceva decât greutatea unui cub. măsurile soluției și anume S este greutatea cubului. centimetri în grame sau greutatea unui litru în kilograme sau a unui metru cub. metri în tone. Prin urmare, greutatea împărțită la

bătăi. greutatea dă direct volum, deci nu este nevoie de expresii volumetrice ale compoziției pentru considerente volumetrice sau inferențe. Dar deoarece în unele studii, de exemplu, atunci când se studiază conductivitatea electrică a soluțiilor, unde, în esență, este necesar să se cunoască cantitatea de substanță dizolvată conținută într-un anumit volum și deoarece în unele tipuri de tehnologie, de exemplu, în producția de zahăr, se ocupă cu volume constante de soluții, este de dorit să se cunoască conținutul în greutate al corpului dizolvat în ele, atunci de foarte multe ori compoziția soluțiilor este exprimată prin greutatea corpului conținută într-un anumit volum de soluție. Acesta este un sistem mixt volum-greutate (vezi § 4). Deci, de exemplu, o soluție de zahăr de 1O ° / o-m se numește unul la 100 de metri cubi. din care cm este conținut la 17,5 ° 10 g zahăr. Aceasta este expresia deplină a compoziției; are avantajele sale și multe avantaje, dar are un inconvenient evident, deoarece la o altă temperatură decât cea normală, compoziția aceleiași soluții va fi diferită, deoarece greutatea corpului dizolvat va fi aceeași, iar volumul soluția se va schimba cu încălzirea. Metodele pur ponderale pentru exprimarea compoziției soluțiilor nu prezintă acest dezavantaj. Mai mult, cunoscând procentul p în greutate al conținutului de substanță din soluție și bătăi. soluție de greutate 5, este foarte ușor să aflați g sau câte părți de greutate ale unui dizolvat sunt conținute în 100 de volume, deoarece p: 100 \u003d \u003d g: ó' "100 și, prin urmare, q \u003d p * S . Prin urmare, și invers: dacă este dat procentul volum-greutate q, se obține ușor greutatea p prin împărțirea la sp. greutate, deoarece p = -y. Deci, de exemplu, dacă în 100 de metri cubi. cm la 17,5° conține q = 22,0433 g hidrat de glucoză (ca, de exemplu, în studiul lui Tollens din 1876) și la 17,5° are 0* = 1,07482, atunci, prin urmare, această soluție conține p = 20,509° în greutate /despre hidratul de glucoză.

Cea mai utilizată expresie a compoziției este procentul în greutate. O vom nota prin p sau °/0. Evident, dacă există p părți în greutate ale unei substanțe într-o soluție, atunci apa în greutate este de 100 - p. De remarcat că deseori procentul se referă la substanța apei. Atunci o notăm cu p'. Pentru a trece de la p’ la p, trebuie să cunoașteți conținutul de apă al substanței apei. Se lasa sa contina, conform analizei sau dupa formula, n procente dintr-o substanta anhidra. Prin urmare, conține 100 - P de apă. Urmă-, ¿¿P'K ρ'(Iθθ-Π)
Important este că în p părți va exista o substanță anhidră și
^θθ------------
apă. Într-o soluție de 100 - p' apă, prin urmare, întreaga sa cantitate va fi p + 100 - p' apă per substanță anhidră.
Vom folosi foarte des expresia procentuală a compoziției, deși în spatele ei se ascunde orice relație rațională a compoziției soluțiilor, așa cum atunci când exprimăm în procente compoziția anumitor compuși chimici, nu se pot vedea legile care guvernează formarea lor. În acest sens, următoarele două sisteme sunt mai bune, iar cele mai bune dintre toate sunt cele pe care le vom numi chimice.
Compoziția soluțiilor este adesea exprimată ca cantitate de solut la 100 de părți (de preferință 1 parte, dar aceasta nu este utilizată) de apă. Vom numi acest mod de exprimare puterea sau concentrarea soluțiilor și o vom nota prin s. Evident, c: 100 \u003d p: 100 - p, adică c - p și invers _ 100c

$P \sim 100 + s$
Avantajele acestui tip de denumire pentru compararea soluțiilor sunt evidente, dar are și dezavantaje importante. În primul rând, c devine foarte mare cu soluții foarte puternice. Deci, 60°/o-th soluție de zahăr reprezintă o putere de c = 150, iar pentru 80°/o-th c = 400. Cu numere atât de mari, se pierde confortul de a acoperi imediat compoziția relativă a soluției. Mai mult, atunci când solubilitatea este nelimitată, la p = 100, c = oo, sau tăria își pierde comensurabilitate, solutul dintr-o serie de soluții

iese în evidență. În al doilea rând, având în vedere metoda de exprimare a compoziției, apa sau alt solvent se amestecă între ele și, ca să spunem așa, dispare din serie; pentru ei, c = 0, și între timp este evident că semnificația soluțiilor și poate fi văzută doar prin acoperirea în considerare atât a solventului, cât și a solutului. Aici dobândesc sensul unor limite, a căror realitate dispare uneori la prima vedere. Să fie, de exemplu, proprietățile acidului sulfuric să fie exprimate prin puterea sa la un conținut de 100 de părți de apă. Evident, proprietățile apei vor fi exprimate nu prin faptul că c = 0 pentru ea, ci prin faptul că este luată în cantitate de 100 de părți în greutate. Esența problemei aici este că, notând puterea din soluție, trebuie să ne amintim și să avem în vedere și cantitatea de apă la care se referă c.
Din acest motiv, evităm să exprimăm compoziția soluțiilor în funcție de concentrația lor. Aceleași observații se aplică și expresiei unui lichid sau apei de diluare a soluțiilor, adică acelei metode de exprimare a compoziției, relativ rar utilizate, când se referă la cantitatea de apă aç conținută într-o soluție pe o parte în greutate de o sare sau alt dizolvat. Evident, aç: 1=100 - p: /e = 100: s. De unde aq= ^~P = =   . Această expresie este folosită în principal pentru soluții saturate. Se spune, de exemplu, că la 20° o soluție saturată de sulfat de sodiu conține 9,17 [părți] de apă, ceea ce înseamnă că mai puțin de 9,17 părți de apă nu pot fi luate pentru 1 parte de sare la această temperatură. Nu mai folosim acest mod de exprimare.
Întrucât soluțiile sunt compuși chimici determinați de forțele care acționează între solvent și corpul dizolvat și întrucât, sub acțiunea forțelor chimice, greutățile parțiale ale substanțelor active joacă un rol clar, atunci expresia cea mai rațională a compoziției soluțiilor ar trebui luată în considerare reprezentarea compoziției lor prin formule chimice sau cantități parțiale de ingrediente active. Principalul beneficiu al acestei desemnări este

prin aceea că indică în mod clar natura forțelor care acționează atunci când sunt dizolvate. Prin urmare, discuția despre esența tuturor întrebărilor legate de soluții ar trebui efectuată atunci când se exprimă compoziția lor prin formule chimice. Pentru cei care sunt obișnuiți să se ocupe de ele, expresiile de acest fel vor fi mai clare și mai înțelese decât oricare altele. Avantajul lor va fi atunci că la ei solventul și corpul dizolvat, ca să spunem așa, sunt echilibrate în drepturile lor, în participarea lor la soluție, ceea ce nu este în concordanță cu alte moduri de exprimare a compoziției, de exemplu, concentrarea exprimă doar cantitatea de corp dizolvat, numai apa se

presupune a fi constantă. Prin urmare, atunci când discutăm despre fenomenele observate în soluții, vom exprima compoziția lor prin formule chimice, dar apoi vom trece de la ele la procente, deoarece în practică, căreia se dorește să îi servească și cercetările noastre, expresia procentuală a compoziției este folosit cel mai frecvent ca fiind clar și în concordanță cu acele obiceiuri procentuale care o domină ca consecințe istorice ale cursului întregii educații.
Înainte de a vorbi despre trecerea de la un sistem de expresie la altul, consider că este necesar să se consolideze încrederea de mai sus în necesitatea de a exprima compoziția soluțiilor prin formule chimice. Aici trebuie mai întâi subliniat că acest mod de exprimare a compoziției soluțiilor nu este o inovație: cei mai buni cercetători moderni de soluții au păstrat acest obicei destul de mult timp. Deci, Marignac, Vertelo și Thomsen, investigând capacitatea termică, densitatea, cantitatea de căldură care este separată sau absorbită în timpul formării soluțiilor și alte proprietăți ale soluțiilor, ^ își exprimă constant compoziția prin formule, de exemplu, pentru acid sulfuric, toate solutiile sunt exprimate, cu o variabila / n, deci : H2SO4-}-mH2O, sau pentru sarea NaCl ψ/pH2O etc. In acest fel au ajuns la niste avantaje evidente si concluzii noi, pe care cu greu le-ar putea observa daca ar exprima compoziția în procente, cresole etc. Chiar mai devreme, Yur, Rudberg, Kopp, Trem și alții au arătat

că unor fenomene caracteristice în soluţii corespund unei anumite compoziţii chimice simple sau parţiale. Aceasta este, de exemplu, cea mai mare compresie care are loc în timpul formării soluțiilor. Deci, pentru alcool cu apă, acesta corespunde compoziției C2H6O 4-3H2O. Investigațiile mele pe acest subiect au făcut această concluzie, care la început era încă foarte îndoielnică, foarte probabilă, dacă nu definitiv stabilită, întrucât au arătat că cea mai mare contracție la temperaturi de la 0 la 30° corespunde cu adevărat, în limitele posibilelor erori experimentale, la compozitia de 1 particule de alcool -|~3 particule de apa.1
Kremere, ale cărui studii asupra densităților soluțiilor le-am menționat deja și le vom vedea foarte des, a observat apoi legătura dintre volumele de soluții și conținutul diferitelor săruri din acestea, când a exprimat acest conținut în cantități echivalente.
1 Mendeleev. Despre combinația de alcool cu apă. 1865, p. 93-95. [pp. 173-177 prezent, ed.] Consider că nu este de prisos să atrag atenția aici asupra faptului că cea mai mare comprimare a acidului sulfuric este atribuită și compoziției SO3 + 3H2O, care conține trei ape și, într-adevăr, se află în apropierea acesteia. Cea mai mare compresie în soluții de acid acetic corespunde compoziției C2H02- (-H2O, care corespunde și empiric conținutului de 3H2O. În aceste cazuri cele mai cunoscute, poate, există o semnificație specială, deoarece, pe de altă parte, , mult ne face să credem că o particulă de apă la temperaturi scăzute este complexă, conține, de exemplu, 3H2O = H6O3.Dar aceste întrebări, din cauza lipsei atât a faptelor complete, cât și a generalizărilor teoretice adecvate, sunt încă printre problemele actuale în soluție. dintre care soluții ar trebui să joace un rol proeminent.compresie cu o anumită compoziție în sensul formulelor chimice, consider că nu este încă complet clar.Este posibil ca cea mai mare compresie să se afle numai în apropierea unei astfel de compoziții și să își schimbe ușor locul cu o schimbare la temperatură, la fel cum

compoziția soluțiilor de HG1, HJ, HNO_3, etc., în fierbere constantă, nu se află decât aproape de una definită, supusă unor modificări de tip disociere, care sunt ușor de așteptat pentru astfel de compuși fragili, care trebuie recunoscute. in solutii. Principala dificultate teoretică în luarea în considerare a soluțiilor este, în opinia mea, tocmai în faptul că conceptul de greutate a unei particule de corpuri solide și lichide nu a fost dezvoltat în prezent, el se bazează în principal doar pe cunoașterea unei particule vaporoase. , iar soluțiile nu sunt corpuri vaporoase, ci lichide.

care constituie primul pas în trecerea la cantităţi parţiale. F. Kohlrausch și R. E. Lents, investigând conductivitatea electrică a soluțiilor, au găsit relații remarcabile tocmai atunci când au început să compare soluții echivalente de diferite săruri, adică cele pentru care echivalenți de sare se găsesc în volume date ale soluției, exprimate prin formule chimice. Același lucru trebuie spus despre investigațiile lui Rudorff, de Coppé și Raoult asupra temperaturilor de cristalizare a gheții din soluții apoase și despre o serie de alte observații referitoare la soluții. Simplitatea și clarificarea concluziilor vin atunci când greutățile chimice ale apei sau ale altui solvent și substanța care se dizolvă în ele sunt aplicate pe soluții. Dacă luăm soluții de gaze în apă, vedem același lucru. La început, predomină o vedere pur mecanică a acestor soluții, apoi, la început timid, apoi din ce în ce mai des, apare asupra lor o vedere chimică. Astfel, acele soluții de gaze de clorură, bromură și iodură de hidrogen în apă care distilează peste 100°, și anume aproximativ 108-110°, sunt dezasamblate ca soluții obișnuite, apoi ca compuși chimici definiți și, în final, ca atare în stare de disociere. , în ciuda faptului că mulți cercetători resping încă această natură a acestor soluții. Dar exemplul acidului sulfuric normal H_2SO_4, pe care nimeni nu-l va izola dintr-un număr de compuși chimici adevărați, a fost suficient pentru a se asigura că constanța incompletă a compoziției distilatelor de acid clorhidric sau azotic nu poate servi ca o infirmare a existenței anumitor compuși cu apă în soluție, deoarece și acidul sulfuric normal nu dă un compus definit nici în distilat, nici în rest, deoarece se descompune în proces, așa cum a arătat Marignac. DP Konovalov, continuând și dezvoltând observațiile lui Regnault asupra presiunii de vapori a soluțiilor, explică de fapt motivul pentru varietatea de fenomene care apar în timpul distilării soluțiilor prin modificarea presiunii de vapori care are loc în timpul dizolvării. Dacă soluțiile de amoniac se descompun întotdeauna prin încălzire și distilare, asta nu înseamnă deloc că nu există

procesul chimic de combinare a apei cu amoniacul. Faptul că, conform semnificației întregii doctrine a sărurilor de amoniu, ca săruri ale metalului de amoniu, trebuie să aștepte compusul $(NH_4)OH$, analog cu KOH, ήβηο vorbește deja contrariul. Dovada că soluțiile de amoniac sunt limitate de compusul chimic real $NH_3H_2O = NH_4OH$ este împrejurarea, pe care am subliniat-o de mult, că la temperaturi scăzute amoniacul se dizolvă în proporția cerută de formulă, adică aproximativ 18 părți de apă 17 părți de amoniac. Acest compus este de multe ori mai puțin puternic decât NH_4C1 sau H_2SO_4, dar natura chimică a compusului este

aceeași în aceste cazuri. În urmă cu câțiva ani, cercetările lui Wroblewski au arătat clar, pe un exemplu de soluție de dioxid de carbon în apă, că pentru a obține un compus într-o formă separată în astfel de cazuri, este nevoie tocmai de o temperatură scăzută și atingerea acesteia. , puteți obține un anumit hidrat cristalin de dioxid de carbon $CO_2 8H_2O$, deși CO_2 lichid nici măcar nu dizolvă apa. Toate acestea le pot aminti aici doar în treacăt, dar consider că este necesar să fac acest lucru de dragul de a convinge legalitatea aplicării formulelor chimice la luarea în considerare a soluțiilor. Cel mai apropiat dintre toate, relația lor strânsă cu anumiți compuși chimici, de exemplu, cu compușii sărurilor cu apa de cristalizare - și ei trebuie exprimați prin formule chimice - este evidentă din faptul că astfel de compuși chimici specifici cu apă sunt cunoscuți în general în solid. formă, iar dacă le prezentăm în stare lichidă - acestea vor fi soluții. Când se spune că alaunul, când este încălzit, se topește în apa sa de cristalizare, dă o soluție. Când sarea lui Glauber $Na_2SO_4 10H_2O$, sau sifonul cristalizat $Na_2CO_3 10H_2O$ sunt topite la o temperatură de aproximativ 35 °, se obține o soluție, care, totuși, se descompune imediat, formând o soluție (suprasaturată) și o sare solidă, dar există destul de multe altele, incontestabil. compuși chimici care, la acele sau la alte temperaturi, se descompun într-un fel sau altul. Când o soluție puternică de sare de masă este răcită la -23°, aceasta se solidifică complet, formând, așa cum au arătat cercetările mele în 1868 (ZhRFKhO,

1868), confirmată de Guthrie (1874), o substanță din compoziția $NaC110H_2O$, capabilă să apară atât sub formă solidă, cât și lichidă. Este cu adevărat posibil să cauți o formulă și o compoziție chimică definită pentru starea sa solidă, dar nu pentru una lichidă? Și în formă lichidă, nu este altceva decât o soluție de sare în apă. Nu vreau să spun prin aceasta că la temperatura obișnuită și într-o formă diluată această soluție conține și $NaG110H_2O$, dar expun doar faptele care leagă strâns soluțiile reale cu compuși chimici definiți reali. Suma acestor fapte este de așa natură încât unul poate vedea clar această legătură în formule aplicate la soluții, este clar să expune. În același timp, totuși, nu trebuie uitat că soluțiile sunt compuși chimici nedeterminați și, prin urmare, legea multiplicității nu este aplicabilă aici și, prin urmare, cantitățile parțiale de substanțe vor intra aici nu numai ca numere întregi, ci și ca cantități fracționale. Să luăm cazul cel mai general: P părți cu greutate dintr-o substanță solidă sau lichidă (de exemplu, sare), a cărei greutate parțială este M, formează o soluție cu Q părți cu greutate dintr-un lichid, a cărui greutate parțială o vom numi Mg. Cum se exprimă compoziția unei astfel de soluții? Evident, pentru a exprima compoziția printr-o formulă, este necesar să se determine altceva1 sau să se afle, de exemplu, câte n particule dintr-un corp dizolvat cad în 1 sau 100 sau într-o altă cantitate dintr-un lichid de dizolvare, cum ar fi apa, sau aflați câte tone de particule din aceasta din urmă cade pe 1 particulă de substanță dizolvată sau pentru a afla ce procent de g de particule din primul corp va fi la 100 - g de particule din a doua substanță . Astfel de condiții sunt necesare pentru a face orice comparație a proprietăților soluțiilor convenabilă și pentru a nu necesita noi calcule.

Pentru a afla numărul n de particule ale unui corp dizolvat la 100 de particule de solvent, trebuie să alcătuiți o proporție, al cărei sens este clar: __________ pM: IOOMχ \u003d P: Q,
1 În compușii chimici reali, definiți, această condiție suplimentară este fie integritatea numărului de acțiuni (fracțiunile sunt incluse și aici), fie densitatea vaporilor sau restricții similare.

Unde
100LLR
n = -Ã/Tq-·
Atunci formula soluției în apă (Mx = H2O = 18) va fi 100H2O ψ pLG, unde M înseamnă formula parțială a solutului. Deoarece
P: 100 - P \u003d P: Q,
Acea
100M1 r
P M * 100 - R
și invers, folosind formula este ușor de calculat procentul
YUOPM
R   100LL + pM '
Dacă doriți să aflați sau numărul de particule de solvent (apă) per 1 particulă de sare, atunci în funcție de proporție
M: mM1 = P: Q
găsim:
și
M 100 - p t \u003d ~ ^----------,
L / v p '
si inapoi:
_   100LG
PM 4- hpMg
Acest ultim mod de exprimare a compoziției soluțiilor este folosit de Marignac, Thomsen și alții. Cel mai rațional ar fi dacă nu ar prezenta inconvenientul că toate soluțiile puternice sunt exprimate în m fracționar. studiul lor este nu numai tehnic, ci și de mare interes teoretic, așa cum vom vedea mai jos. Prin urmare, în unele cazuri poate fi convenabil -30 *

exprimă compoziția în termeni de g sau procentul de particule. Apoi compoziția soluției, cu o variabilă r, se va exprima astfel:
gM-NIOO - d) Mg.
Evident atunci
hM:(100 - și prin urmare
IOOMRR
r MiP + MQ
În plus față de acestea, se folosesc încă două metode pentru a exprima compoziția soluțiilor folosind o greutate parțială, dar nu un solvent, ci doar un corp dizolvat. Prima dintre acestea, folosită de Kremers și Gerlach, se rezumă la determinarea numărului de particule sau echivalenți ai unui corp dizolvat (din care greutatea unei particule sau echivalent = M') la 10.000 de părți în greutate de apă. Este evident că acest mod de exprimare este în esență identic cu cel în care se determină numărul de particule la 100 de particule de apă, doar că

în loc de 10000 se ia constanta 10000, deci, întrucât pentru apă greutatea unei particule este Mi = 18,
,   10000 p4nn 4Q ,
P \u003d PSh) (G \u003d 0L8 SAU 10θ "\u003d 18"
Favre şi Walson folosesc acelaşi mod de exprimare, dar nu pentru 10.000 de părţi de apă, ci pentru 1.000 de părţi; au η = 1,8 d'.
Toată această varietate de expresii trebuie învăţată pentru a da un sens stocului de cercetări colectat de diferiţi observatori şi cred că această varietate şi studiul lung ascuns în spatele ei este unul dintre motivele pentru care până acum un un număr mic de oameni de ştiinţă sunt familiarizaţi cu întrebările referitoare la chimia soluţiilor.
. Rămâne să menţionez încă un alt mod de a exprima compoziţia soluţiilor. A fost folosită de F. Kohlrausch, urmat de Bender şi mulţi alţii şi cred că această metodă are unele şanse să se răspândească în uz general atunci când se ia în considerare chimia soluţiilor.

Această metodă corespunde unui procent volum-greutate şi poate fi numită o metodă de exprimare a compoziţiei volum-particule. Ea determină numărul de particule q' într-un anumit volum V al soluţiei, desigur, la o anumită temperatură t şi, prin urmare, la q' trebuie să fie t corespunzător acestuia. Din moment ce 1 volum, de exemplu 1 cu. cm soluţie, cântăreşte S (greutate specifică), apoi v volume cântăresc vSrt şi această cantitate în greutate a soluţiei conţine q' particule din corpul dizolvat, adică q'M g în greutate şi, prin urmare, compoziţia soluţiei va fi q' M substanţe în vS —Mq' g de apă. Este evident că q'M : vS - Mq'=P :Q = p: 100 - p şi, prin urmare, dacă v, aşa cum este general acceptat, este luat ca 1000 cu. vezi atunci
, _ ÍOOOÓ'P _ 105> q ~ QM + MP M
În practică, ei iau o probă dintr-o substanţă în număr de grame, egal cu una sau q' ori greutatea parţială luată, o dizolvă într-o cantitate mică de apă şi apoi adaugă atât de mult din ea încât un litru iese la normal. temperatura. Dependenţa de temperatură face ca această metodă să fie incertă, dar are avantaje evidente. Aşadar, atunci când îl folosesc, mi se pare, cel mai uşor este să vezi şi, poate, să răspunzi la acea întrebare fundamentală a soluţiilor, care nu a fost încă atinsă, şi anume: cum se raportează incrementele de bătăi între ele. greutăţi şi increment dS
numărul de particule, adică cu diferite substanţe luate ca solubile şi solvent şi la diferite concentraţii. De aceea m-am oprit atât de mult timp asupra metodelor de exprimare a compoziţiei soluţiilor, pentru că există atât de multe dintre aceste metode, încât în problema complexă a studiului chimic al soluţiilor, însăşi metoda de exprimare a compoziţiei este de mare importanţă. în cursul raţionamentului, care se referă la soluţii, iar până acum problema nu a fost clarificată la începutul său principal.Nu poţi alege una dintre metode în detrimentul celeilalte. Având preferinţă, va trebui să considerăm ceva rezolvat şi, strict vorbind, în raport cu soluţiile, o singură propoziţie poate fi considerată rezolvată: soluţiile sunt compuşi chimici.

deşi există încă mulţi oameni de ştiinţă care se îndoiesc de acest lucru. Atunci când dăruiesc un set de informaţii obţinute, nu doar o simplă colecţie a acestora într-o masă generală, ci analiza lor după un plan general, cu dorinţa de a promova mişcarea ulterioară a

informațiilor prin intermediul acestuia, se are, vrând sau nu, a se opri la ceva. Din acest motiv, între metodele chimice de exprimare a compoziției soluțiilor, mă opresc la o astfel de metodă în care compoziția este exprimată în întregime și în întregime printr-o formulă. Când scriu o formulă pentru o soluție. 10H2O -|- 3NaCl sau NaC14"25H2O, sau orice altceva, acolo unde greutatea apei și a sării este clară, obțin evidență și, în același timp, formula îmi amintește constant de chimia soluției. Folosind, de exemplu, metoda volumetrico-moleculară de exprimare, trebuie să o subordonăm condițiilor complicate de temperatură și volumului constant la care se referă, ceea ce nu este cazul la exprimarea compoziției prin formule.

§ 15. Despre determinarea compoziţiei. Pentru cunoasterea dependentei ud. greutatea soluţiilor din compoziţie necesită determinări iniţiale în care să fie cunoscută compoziţia soluţiei precum şi bătăi. greutate. Dacă acesta din urmă este relativ ușor de determinat cu o precizie de până la a patra zecimală, adică cu o eroare în zece miimi, atunci este evident că compoziția trebuie determinată cu o precizie de aceeași ordine, altfel toate acurateţea în determinarea ud. greutatea va fi inutilă. Mai precis, eroarea în procente nu ar trebui să fie mai mult de o fracțiune din eroarea posibilă în bătăi. greutate pe increment de bătăi. greutate corespunzatoare 1°/0. De exemplu, pentru acid sulfuric de la 60 la 75 ° / 0 H2SO4 conținut, fiecare procent corespunde unei schimbări în sp. greutatea este de aproximativ 0,0119, iar la 90 °/o aproximativ 0,0040 și, prin urmare, dacă sp. greutățile sunt determinate cu o precizie de 0,0003, procentul de acid sulfuric nu trebuie să conțină o eroare mai mare decât /O.

Dacă acceptăm că în ud. greutate, eroarea poate ajunge până la +0,0002 cu metode convenționale, atunci procentul trebuie determinat cu o precizie în sutimi de procent, deoarece

că (modificarea greutății specifice cu o modificare a conţinutului cu 1%) pentru majoritatea sărurilor și acizilor este mai mică de 0,01, chiar și pentru o sare atât de grea precum azot-plumb, nu mai mult de 0,015 în soluțiile cele mai puternice și, de obicei, mai mult de 0,002 , care corespunde erorilor admisibile în compoziție de la 0,02 la O,1O°/o. Nu numai cântărirea directă a sării și apei, ci și analiza chimică, în majoritatea cazurilor pentru săruri, acizi și alcalii, dar nu și pentru substanțele organice indiferente, pot oferi acest grad de acuratețe, deși numai cu metode bine gândite și testate de analiză. Evident, numai atunci va fi potrivit și oportun să crească determinarea gradului de precizie în determinarea bătăilor. greutăți, atunci când gradul de acuratețe al analizei poate fi crescut cu aceeași cantitate ”În starea actuală de lucruri, se poate considera limita extremă posibilă de precizie în determinarea de laborator a bătăilor. pondere 0,00002 și, prin urmare, gradul de acuratețe al analizei ar trebui apoi crescut la 0,002—0,01%. Cu acest grad de precizie, trebuie determinate cu certitudine sutimimile de grad ale temperaturii soluției și apei. Încă nu există astfel de definiții normale pentru cele mai comune soluții: fie în bătăi. greutate sau compoziție, există de obicei erori incomparabil mai mari nu numai printre foștii, ci și printre cercetătorii moderni.

Determinarea compoziției soluțiilor este efectuată de cercetători1 folosind două metode sau combinarea lor. Acestea sunt metode de sinteză și analiză. Primul este că se ia un corp de compoziție cunoscută și o

anumită greutate a acestuia este amestecată cu o cantitate cântărită de solvent.2 După amestecare, se obține o soluție, a cărei compoziție va fi cunoscută. Metoda de sinteză poate furniza cele mai precise date despre compoziție dacă există o ucidere completă

1 Nu iau în considerare deloc metoda sintetică volumetrică pentru determinarea compoziției soluțiilor, deoarece este foarte nesigură și, prin urmare, nu este utilizată acum. Numai Diklo (Ann. ch. phys., 25, 76, 1878) l-a folosit până de curând.

2 Observ, totuși, că este mai bine să cântăriți un corp și apoi soluția obținută din acesta. Apoi greutatea unui alt corp (de exemplu, apa) poate fi găsită prin diferență

formarea în compoziția substanței inițiale, așa cum este cazul în multe cazuri cu sărurile. Sinteza devine inevitabilă în studiul soluțiilor de glicerol, zahăr, alcooli și substanțe similare, a căror determinare analitică directă este asociată cu mari inexactități, iar produsul original poate fi încă obținut în formă pură. Metoda sintetică poate fi recomandată ca procedură generală de obținere a soluțiilor slabe dintr-o soluție puternică de compoziție cunoscută, dar trebuie luate precauții speciale pentru amestecarea completă și trebuie avută grijă să nu se piardă1 sau să se evite 2 părți din apă sau o parte din substanță. din amestecare. Este mai bine să luați, dacă este posibil, multă substanță pentru asta. În metoda sintetică, în cele mai multe cazuri, nu se fac corecții pentru cântărirea în aer și sunt aproape de prisos cu grade obișnuite de precizie, dar inevitabile cu determinări exacte. Să luăm Rt de sare, care are ud. greutatea si Çr de apa. Nici un amendament

100R

p—P + Q

Corectat pentru cântărirea în aer (§ I), după reduceri corespunzătoare, se obține, presupunând greutatea aerului = 0,0012:

pL \u003d p - 0,0012r

100 - R

100

Să presupunem că o sare atât de grea este cântărită încât 6 \\ = 5, apoi corecția la fel (în cazul obișnuit, sare mai ușoară, corecția va fi evident mai mică) va fi la p \u003d 50% (pentru orice alt p, corecția va fi mai mică) nu este mai mare de -0,048, prin urmare, este mică pentru acuratețea obișnuită, dar vizibilă pentru definițiile cele mai precise. În general, metoda sintetică trebuie considerată cea mai fiabilă și, cu utilizarea corectă a balanțelor, cea mai precisă atunci când materiile prime sunt pure. Relativ dur

1 De exemplu, prin sperietură.

2 De exemplu, deoarece la agitare, o parte din lichid ajunge între dopul și pereții gâtului vasului în care se efectuează amestecarea.

cântarele, amplasate în orice laborator care funcționează, dau, la 100 g de sarcină, o eroare de cel mult un miligram, dar la greutățile utile se va acumula o eroare de cel mult aceeași și, prin urmare, la cântărire este dificil de făcut o eroare mai mare de o cincizeci de miimi și, prin urmare, permițând în P eroare cu [plus] și în P-\-Q cu - (minus) (aceasta este cea mai mare posibilă), cu toate acestea, metoda

sintetică dă o eroare în procente nu mai mult de, adică nu mai mult de 0,004% în general.
Metodele analitice de tot felul, de la simpla evaporare a unei soluții (în esență aceeași sinteză), până la analiza prin precipitare sau titrare, vor da o eroare mult mai mare. Evaporarea, precipitarea, spălarea, uscarea, stabilirea titrului, numărarea volumelor, însuși calculul analizelor în funcție de cotele de cotă implică erori incomparabil de mari. Prin urmare, dintre metodele analitice, ar trebui să se aleagă pe cele care sunt asociate cu cea mai mică eroare. Pentru acestea ar trebui luate în considerare în primul rând cele în care se evită orice decontare pe acțiuni. Dacă este necesar să se efectueze determinarea prin titrare, atunci consumul de lichid titrat și titrul acestuia trebuie determinat în funcție de greutate, și nu de volum, deoarece acest lucru este mult mai precis. După ce a cheltuit un astfel de număr de grame de lichid titrat, din care un kilogram conține un astfel de principiu activ sau dă o reacție finală (indicație) cu o astfel de cantitate de substanță, este posibil să se efectueze o titrare. analiză cu o precizie mult mai mare decât atunci când se utilizează biurete, pipete etc. deoarece citirile acestor instrumente sunt mai puțin sensibile decât cele ale greutăților și depind de temperatură.1 * *
Deși metoda analitică pentru determinarea compoziției este în general mai puțin fiabilă și mai puțin precisă decât sinteza, cu toate acestea, în multe cazuri este imposibil să se facă fără ea, deoarece substanța de pornire uneori nu poate fi obținută într-o formă pură adecvată pentru cântărire.
1 În multe cazuri (de exemplu, la cântărirea $BaSO_4$, AgCl, fier) în analiză, este necesar să nu uităm să faceți o corecție pentru ponderare în
spirit.

niyu. Astfel, de exemplu, sunt cazurile de determinare a compoziției soluțiilor apoase de acizi azotic și clorhidric, amoniac, multe săruri, cu uscare completă a corpurilor schimbătoare, ușor oxidabile etc. Dar, după ce a preparat o soluție puternică a substanței, fierberea acesta (dacă este posibil, pentru a elimina aerul) și după analizarea restului, trebuie pregătite soluții mai slabe necesare studiului, bazate pe puternice și analizate, sintetic, pentru a nu face noi erori în analiză.

Capitolul II
SOLUȚII DE SARE
§ 16. Întrucât în natură și în multe activități practice soluții de sare obișnuită nu numai că se întâlnesc des, ci diferă și prin conținut, care adesea trebuie cunoscut, nu este de mirare că au fost aproape primele față de care dependența densității de a fost determinată compoziția. Nici pentru acestea, nici pentru alte soluții, nu este util să dai primele informații, pentru că de obicei nu sunt aranjate clar și sunt îndoielnice în multe privințe. Demne de atenție și prelucrare sunt doar acele date în care toate influențele sunt descrise sau, fără îndoială, luate în considerare. Pentru a le compara între ele, să luăm în considerare informațiile disponibile cu privire la expansiunea soluțiilor de clorură de sodiu conform sistemului prezentat în § 13.

Primele informații detaliate despre expansiunea soluțiilor de sare comune au fost colectate de Kremers în Annalen lui Poggendorff (100, 401, 403, 409, 1857). Având în vedere c, adică concentrațiile (greutatea sării la 100 de greutate de apă) ale soluțiilor și volumele la 0°, 40°, 60°, 80° și 100°, numărând volumul la 19,5° pe unitate, sp. greutatea nu a fost observată direct. În plus, există o observație ulterioară (Pogg. Ann., 114, 41, 1861) a unui volum la 0° pentru o soluție a cărei densitate este -1,1759 și c = 30,4.

Mai întâi dăm adevăratele numere de observații1 ale lui Kremers:

t = 0°t = 40°t =60°t = 80°t = 100°-

c= 4,7   7 = 0,996391,007101,016461,028091,04179
10.0 0.994751.007901.017481.028891.04209
15.4 0.993711.008401.018171.029451.04217
20,5 -1,008781,018601,029711,04214
26.3 -1.009101.018981.029931.04201
30,4 0,99211————
31.4 -1.009281.019191.030061.04190

Deoarece   aici volumele V sunt date la diferite temperaturi, atunci

ar trebui să găsească determinantul extensiei k prin ecuație

Æ _ *i — *2
*1*1 - V2*2

De exemplu, pentru c = 30,4, presupunând v2 = 1, t2 = 19,5°, υγ = 0,99211, Z1 = 0, găsim valoarea k = _-----=0,000405 pentru o temperatură medie de 9,75°. Nu da mai mult de zece de semne tipice, nu numai pentru că acuratețea în observarea volumelor și temperaturilor nu permite acest lucru, ci și pentru că nu este necesară o precizie mai mare pentru utilizare ulterioară. Pentru c = 15,4 obținem la 9,75°k = 0,000323, iar la 29,76fZc = 0,000403, pentru 50° k = 0,000471; pentru 70° găsim A: = 0,000530 iar pentru 90° k - 0,000582. În consecință, determinantul de expansiune aici crește rapid cu temperatura, iar pentru ca rezultatele să fie paralele, trebuie să-l cunoaștem pentru 20, 40 etc.; prin urmare, valorile obținute trebuie să se interpoleze. S-ar putea crede că din asta vor rezulta noi erori. Prin urmare, pentru fiabilitatea concluziilor, alegem o cale diferită, mai precisă, pentru a verifica posibilitatea unei căi mai directe.

Acurate

. 1 Consider că este absolut necesar să oferim toate cele mai importante date fără corecții, în original, deoarece aceasta pune în mâinile cititorului principalul material al studiului nostru, mai ales că, cu toată diligența, erorile se pot strecura în toate calculele, depinzând pur şi simplu de erorile inevitabile de calcul.

calea este definirea extensiei prin ud. greutăți și în find-dS zhenii » Deși Kremere nu a observat, determinând expansiunea, bate. greutate, dar mai devreme (1855) el determinase deja relația dintre sfârșit, dând pentru cinci concentrații de densitate la . Vom analiza în continuare aceste observații, iar acum vom determina doar, pe baza datelor de mai sus, valorile ~ . Aceste cantități vor fi în relație între ele și, ò0 greutăți

cantitățile vor fi în relație între ele - și,

• prin urmare, va da posibilitatea • cu temperatura, împărțită la 50, afla schimbarile
adică pe ritm. greutate la 0°, apoi K
va fi posibil să se determine , și deoarece K \u003d -SQk, atunci de aici, știind că găsim k. Dar pentru trei concentrații c \u003d 20,5, - 26,3 și 31,4 Kremere nu a făcut observații la 0 °. Ele pot fi reproduse prin interpolarea din restul datelor pentru 0° și folosind faptul că pentru c = 0, adică pentru apă, volumul la 0° = 0,99849, numărând volumul la 19,5° = 1 (§ 12). Vom exprima datele experimentale scăzând volumul soluției g?0 din volumul de apă și împărțind diferența rezultată la valoarea corespunzătoare c. De dragul micimii lor, aceste numere se inmultesc cu 10.000 si, pentru concizie, intelegem „prin Ac. Prin conditie
as
10000 (0,99849 - v0);
CU
c = 4,7
L = 4,17
Folosind primul și doi
10,0 15,4 30,4
3,74 3,10 2,10
ultimele numere, aflăm că
Ao = 5,24 - 0,176s + 0,0024s2.
Valabilitatea acestei formule de interpolare în limitele preciziei observaționale, care dă erori chiar și în zece miimi de volum^, este evidentă din faptul că pentru concentrația ratată € = 10, formula de interpolare dă Λv = 3,72, care, conform
Biblioteca „Runpverse”
m
STUDIUL SOLUȚIILOR APOSE DUPĂ GREUTATE SPECIFĂ
cu experienţă în limita greşelilor inevitabile. Prin urmare, ecuația scrisă poate da Ac corect pentru cele trei cetăți menționate mai sus. Pentru c = 20,5, 26,3 și 31,4, formula noastră dă Ac = 2,64, 2,27 și 2,07 și, prin urmare, pentru concentrațiile indicate, obținem vo = 0,99849----0,99308, 0,99252 și 0,9999
Înainte de a merge mai departe, permiteți-mi să subliniez că calculul de mai sus arată deja în mod clar că cea mai mare abatere în expansiunea soluțiilor din apă are loc la concentrații scăzute. Acest lucru este în concordanță cu ceea ce învățăm în multe alte cazuri pentru expansiune și pentru densitățile în sine.
Tabelul de mai jos oferă valorile sau
vizibil pentru 0° = 1) pentru 20, 40, 60, 80 și 100°. Primul dintre aceste numere se găsește din numărul obținut pentru 19,5° (împărțind 1 la v0), corectându-l pentru o modificare corespunzătoare unei creșteri de temperatură de 0,5°. În plus, acest tabel oferă procentele p, calculate prin concentrațiile c (§ 14):

	t =20°1 = 40°t = 60°t = 80°< = 100°
4 5	= 0,996260,989370,980260,969160,95643
9.1	0.994600.986960.977660.966820.95453
13.3	0.993530.985440.975980.965270.95350
17.0	0.992890.984440.974960.964430.95292
20.8	0.992320.983570.974030.963680.95250
23,3	0,99190————
23.9	0.991780.982870.973310.963040.95210

Adăugăm date pentru apă (§ 12) când p = 0:
•Sf

P = 0   -0^ = 0,998390,992490,983470,972050,95866
La
Acum, pentru a afla, trebuie să găsiți dependența numerelor obținute de temperatură. Dar întrucât, prin presupunere, la 0° coeficientii noștri = 1, în loc să le discutăm, obținem.

mai întâi, mărimile auxiliare Y, determinate de egalitatea condiționată
1-^-
Y=----10000.
20
Următorul tabel oferă aceste valori pentru diferite p și tz

	t =20°	t = 40°	t = 60°	t = 80°	t = 100°
0	Y = 16.1	37.55	55.10	69.87	82.68
4.5	37.4	53.15	65.80	77.10	87.14
9.1	54.0	65.20	74.47	82.95	90.94
13.3	64.7	72.80	80.07	86.82	93.00
17.0	71.1	77.80	83.47	88.92	94.16 .
20.8	76.8	82.15	86.57	90.80	95.00
23,3	81,0	—	—	—	—
23.9	82.2	85.65	88.97	92.40	95.80

Dacă s-ar fi efectuat expansiunea apei și a soluțiilor apoase, ca și pentru multe alte lichide, conform egalității
St=S^i-kt),
atunci Y ar fi egal cu numărul constant 200.000L, adică ar fi independent de temperatură. Dar pentru apă, Y crește foarte puternic odată cu temperatura și, prin urmare, influența apei afectează și soluțiile sărate, iar pentru [ele, Y crește odată cu temperatura. Dar pe măsură ce soluția este îmbogățită cu sare, această modificare scade și Y și, prin urmare, L, se apropie de constantă, astfel încât o soluție care conține aproximativ 24°/0 se extinde mult mai uniform decât apa, dar în același timp mai semnificativ decât ea. . Cu toate acestea, cea mai atentă judecată despre expansiunea apei sărate nu poate fi încă făcută prin compararea valorilor Y, deoarece acestea reprezintă expansiunea totală de la 0 la Z0, iar pentru comparație este necesar să se cunoască determinantul expansiunii sau al modificării. în sp. greutatea corespunzătoare fiecărei temperaturi. Aceleași valori sunt necesare în scopul studiului și pentru compararea bătăilor. cântare. Dacă k ar fi constant, atunci 50A ar fi diferența a două bătăi. greutăți corespunzătoare

două temperaturi care diferă cu Io, dar întrucât k nu este constant, atunci A găsit din Y nu dă această diferență, cu alte cuvinte, Y nu este proporțional cu cel dorit. Pentru a extrage această valoare din datele colectate, este necesar să știm ce funcție S formează ¿, iar apoi derivata acesteia va da modificarea dorită în sp. greutate la orice temperatură. Dar pentru aceasta, evident, este necesar să cunoaștem această funcție și pentru apă. Și până acum, toate încercările numeroase de a o exprima cu orice precizie în întreg spațiul de la 0 la 100° au fost, după cum se știe, în zadar și nu vreau să intru aici în această problemă complicată, ocolind-o spunând că pentru apa si solutii slabe gasesc functia de schimbare a batailor greutate în părți, și anume: de la 0 la 40 sau 60 ° și de la 60 la 100

° (sunt desemnate mai jos (a) și (b)), pentru soluții puternice, începând de la 17%, puteți căuta și întreaga expansiune de la 0 la 100°, deoarece aici este mai multă uniformitate. Pentru apă, ținând cont de densitatea la 4, 20 și 40°, găsim:
Y = -12,916+ 1,64g -0,00946g2.
Înlocuind valoarea Y și luând derivata, avem pentru apă [37] de la 0 la 40°:
4r=-jAg. (0,6458 - 0,164g + 0,001419g2). (A)
Prin urmare, la 0°, factorul dintre paranteze = -|-0,65, la 20° = -2,07, la 40° = -3,64. În mod similar, pentru apa de la 60 la 100° găsim:
(0,049 - 0,10815g + 0,0003675g2). (b)
La temperaturi mai ridicate, apa se extinde destul de regulat, așa cum se poate observa din faptul că ultima ecuație dă 3,69 pentru 40°, ceea ce este foarte aproape de valoarea reală. Pentru o soluție care conține 4,5% sare, de la 0 la 60°:
4r = IO (-0 925 - 0,1022g + 0,000585r2), (a)

Această ecuație face posibilă, printre altele, să se determine că cea mai mare densitate a unei astfel de saramură se află mult sub 0°, așa cum vom vedea în continuare. Pentru aceeași soluție de 4,5°/0-a la 60-100° găsim, din valorile lui Y:
4γ = Í<Na(—1 217 - 0,07855r ψ 0,0002364r2). (b)
Pentru 60° se obține prin această formulă -5,08, iar pentru cea actuală -4,95 se ia media -5,01, deoarece acuratețea experimentului și calculului nu depășește zecimi de 10.000 .
sodt
Pentru ieșire de 9,1% de la 0 la 60°:
-g-. 1OȘ22- = -2.044 - 0.'0746r + 0.00036r2.
%
De la 60 la 100° pentru aceeași rezistență a mortarului:
= -2,305 - 0,0509g + 0,000092g2.
inainte-in esenta actiuni pentru
(A)
(b)
2,788 - 0,04674g + 0,000156g2.
(A)
dS
•ÓUc, atunci mărimile k =----õ—h ,
și ÒqUÌ
definit
Pentru p = 13,3, 0 până la 60° este derivat din datele:
dS 10000
dt' 6*0
gg dS
Deoarece -y- = -
al
din volume, așa cum am făcut mai sus (p. 476), ar trebui să fie, după înmulțirea cu 10.000, aproape de rezultatul
nume way. E așa într-un mod nepoliticos. De exemplu, din datele volumetrice pe care le-am găsit mai sus pentru 9,75° la 10000 = 3,23, iar formula dă, de asemenea, 3,23, la 50°, prin volum 4,71,
mai precis
iar conform formulei 4.74

1 Nu trebuie să avem încredere în valoarea sa, deoarece în afara limitelor aplicarea formulei de interpolare este întotdeauna îndoielnică. Formula o dă la -8,3°.

etc. Precizia în definiția lui k nu poate depăși prima virgulă zecimală de 10.000A. Într-adevăr, judecând după cele mai bune definiții ale extensiilor, se dovedește că metodele obișnuite dau o eroare de volum de cel puțin ±0,0001 și, dacă da, atunci în diferența de volume, care în esență este în Λ, se poate aștepta o eroare. de ±0,0002. Pentru a obține A, diferența de volum trebuie împărțită la diferența de temperatură. Chiar presupunând că sunt determinate fără erori, cu o diferență de -r2 = 20°, este evident că în k poate exista o eroare care ajunge la cel puțin ±0,00001, iar în 10000 A până la ±0,1. Prin urmare, deja pentru 13°/0 este posibil să se determine cu încredere k în volume, sau chiar mai bine și mai simplu prin tabelul care dă DA, pentru că atunci diferența finală ô0
~ $2· este foarte aproape de k corespunzător temperaturii medii. Deci,
*2 - *1
pentru c = 15,4 sau p = 13,3 la 40° = 0,98544, la 60° = 0,97598, la 80° = 0,96527, 0,005355 și, prin urmare, pentru o temperatură medie de 60° 10 QOOA = 5,04 și dați-o formula pentru 5.04. Rezultă de aici că, dacă în apă și în soluțiile cele mai slabe cele mai simple metode de găsire a determinantului expansiunii k sunt încă oarecum îndoielnice ca precizie, atunci nu sunt supuse niciunei îndoieli atunci când concentrația ajunge deja la o valoare de aproximativ 10% . Iar pentru soluții puternice, acest lucru poate fi demonstrat nu numai prin testarea diferitelor moduri de a găsi Æ, ci și direct din ecuația care exprimă dependența de t. Într-adevăr, în limita posibilei acuratețe a experimentului, pentru o soluție de 23,9%, valorile lui Y pot fi destul de bine exprimate prin egalitate

y=78,84-0,17L

	20°	40°	60°	80°	100°
Y pentru a experimenta	82,20	85,65	88,97	92,40	95,80
Y conform formulei . . .	82,20	85,60	89.00	92,40	95,80

Și așa atunci
dS 10000 O O/   dS 10000I Dm
-g- · -"- = -3,94-0,017¿ sau în general   - = (a-]-bt).
al Òq   alò q

Integrand, de aici obtinem, tinand cont ca pentru / = 0 5 = 6 0:
(£_í) oooo=("1 + |k!").
Luând de aici valorile lui și S2 pentru și ¿2, pentru , obținem:
7dS _
adică valoarea lui k calculată în acest fel este complet identică cu și se referă la temperatura medie.
Din tot ce s-a spus, rezultă că pentru apă și soluții foarte slabe, valoarea lui &, deoarece variază foarte mult cu temperatura, ar trebui determinată, la distanțe considerabile de date în experimentul temperaturilor și /2, folosind ecuația
5 = 50(l + aZ + ¿¿2+ ...)
Sau altele asemănătoare. Derivata împărțită la 50 cu semn opus dă k. Dar pentru soluții de orice rezistență, atunci când expansiunea devine mai uniformă, următoarele valori aproximative trebuie să fie conținute, chiar dacă tx diferă de ¿2 cu 20 °:
k \u003d v2~v \ - * sau e. _. „ξι - S2,
^2v2 — Ml ^1^2 — & 2^1
i «?1 & 21 π>
sau, și mai simplu, /c = -~——" În orice caz, semnul lui y k și I2 - Și
"o
dS "g,
altul: dacă primul, ca de obicei, are un plus, atunci pro-
„ dS ¿ derivata va fi minus.
§ 17. Pe baza considerației de mai sus a datelor experimentale ale lui Kremers, putem oferi acum un tabel cu valorile lui k \
31*

centură pentru p și t. Se dă la - 10.000, pentru că în bătăi. Pe o scară, de obicei, se poate vorbi cu o oarecare certitudine doar despre zece miimi, iar în k există deja o eroare în sute de miimi, deci nu este nevoie de mai mult de o cifră după virgulă:

	0°20°40°60°80°100°
0	10000 k = -0,65+2,073,645,116,257,09
4.5	+0.922.734.085.015.996.71
9.1	2.043.394.455.125.796.47
13.3	2.794.664.515.035.626.22
17.0	3.293.894.485.005.516.01
20.8	3.654.114.574.975.385.78
23.3	3.884.22————
23.9	3.944.284.624.965.305.64

Instructivitatea acestei concluzii ne obligă să ne oprim asupra ei. Pentru claritate, datele tabelului sunt reprezentate pe desen, unde punctele corespunzătoare unei anumite temperaturi sunt legate prin linii, λ sunt reprezentate de-a lungul ordonatelor, iar procentele sunt de-a lungul absciselor . O singură privire asupra numerelor din tabel și asupra desenului este suficientă pentru a vedea: 1) că determinantul expansiunii soluțiilor este mai puțin variabil cu temperatura decât cel al apei și 2) că la temperaturi sub 60 ° este mai mare pentru soluții decât pentru apă, iar peste 60 ° , dimpotrivă, determinantul apei este superior celui clorhidric. Deja Kremere a observat că, numărând volumul de apă la fiecare temperatură ca 100, volumul soluțiilor atinge valoarea maximă la o anumită temperatură specifică, indiferent de puterea soluțiilor. Vom numi temperatura de tranziție „caracteristică”. Deci, pentru NaCl, conform lui Krömers, este = -|-570, pentru KC1 50°,

pentru Lid 30°, pentru Cad2 48-50°, pentru $SrCl_2$ 50°, pentru $BaCl_2$ 55°, pentru LiBr 37°, pentru NaBr 64°, pentru KBr 57—54°, pentru $CaBr_2$ 52°, pentru $SrBr_2$ 50—55°, pentru $BaBr_2$ 59°, pentru LiJ 54—52°, pentru NaJ 80—74°, pentru KJ 70—64°, pentru GaJ2 62—§7°, pentru SrJ_2 66—59°, pentru BaJ_2 70—65°, pentru Na_2SO_4 60°, pentru . K_2SO_4 50°, pentru $LiNO_3$ 65°, pentru $NaNO_3$ 84—79°, pentru KNO_3 78°, pentru H_2SO_4 60—70°. După ce a subliniat acest fapt, Kremere nu intră în considerația sa ulterioară.Constanța temperaturii caracteristice la diferite concentrații rămâne neexplicată chiar și după de Gehen, deși

de Gehen și a exprimat în forma potrivită ceea ce Kremer observase deja, aparent neștiind despre descoperirea acestuia din urmă. Acest lucru poate fi judecat din faptul că în lucrarea sa „Essai de physique comparée” (par MP de Heen, Bruxelles, 1883, p. 76), de Gehen îl citează doar pe Gerlach (Mémoires couronnées de TAcadémie de Belgique, k37) și despre Kremers nu menționează, deși Kremere a lucrat

Variația determinantului de expansiune al solventului NaCl cu procentul de sare și cu temperatura, conform Kremers.

înaintea lui Gerlach. De Geen a făcut următoarele două propuneri:

1) când corpurile sunt dizolvate în apă, coeficientul de dilatare crește la o anumită temperatură, după care are loc fenomenul opus, adică coeficientul de dilatare al soluțiilor la temperaturi mai mari este mai mic decât coeficientul de dilatare al apei;
2) temperatura la care coeficienții de dilatare ai soluțiilor și apei sunt egali nu depinde de concentrație, ci doar de natura substanței dizolvate.1 De Geen reduce astfel materia la o comparație a expansibilității apei și soluțiilor. Acest

1 De Gehen dă o temperatură caracteristică pentru soluția de NaCl de 55-50°, ca atare, la care coeficientul de dilatare al soluțiilor este comparabil cu cel al apei. Pentru KG1 = 5O°, LiGl = 30°, K2SO* = 6U°, GaC12 = 45°, BaGl2 = 50° etc.
Numerele lui sunt uneori identice cu cele ale lui Kremers, alteori ușor diferite.

exprimă clar faptul, dar sensul său rămâne încă obscur. Mi se pare că tabelul de mai sus oferă o explicație firească a fenomenului. Liniile desenului, aparent, trebuie să convergă undeva, tocmai în afara zonei de observare a lui Kremers și chiar dincolo de posibilitatea de observare, cu mult dincolo de saturație, adică. cu un conținut de peste 30 ° / aproximativ sare. În punctul imaginar de convergență al liniilor, evident, k va fi constant și va înceta să se schimbe odată cu temperatura. Este ușor de observat că atunci 10.000Æ va fi aproape de 5,0 pentru o astfel de soluție. Imaginați-vă, pentru ușurință de înțelegere, că determinantul expansiunii unei soluții este suma factorilor determinanți ai expansiunii apei și această soluție imaginară, pentru care 10 0007c \u003d 5. Este evident că adăugarea unei soluții de sare la apă va face următoarele: la toate temperaturile la care apa are IOOOOλ mai mic de 5, soluția se va extinde mai mult decât apa și la toate temperaturile la care apa are 10.000 A mai mare decât 5, adăugarea de sare va scădea determinantul de dilatare. . În apă, însă, lOOOOZc crește rapid de la -0,65 la 0°, sau de la k = 0 la 4°, la -]-7 la 100°, iar odată cu această creștere, exact la

aproximativ 60°, 10.000Æ în apă devine egală. la 5. În consecință, indiferent de concentrația soluției, aproximativ 60° dilatarea va fi întotdeauna aceeași, deoarece atât apa cât și soluția imaginară amestecată cu ea reprezintă atunci aceeași valoare k\ la temperaturi mai scăzute, determinantul de dilatare va crește cu concentrația , iar la temperaturi mai ridicate, odată cu creșterea concentrației, aceasta va scădea. Esența fenomenului devine clară, iar explicația noastră dă următoarea consecință: determinantul expansiunii apei, corespunzător temperaturii „caracteristice”, este cel de care determinantul expansiunii soluției tinde să se apropie oricând. temperatura pe masura ce concentratia creste. Deci, de exemplu, dacă ar fi dat un corp, pentru ale cărui soluții temperatura caracteristică tx = 30° (de exemplu, LiCl), atunci soluțiile acestui corp ar trebui să tindă cu o putere crescândă pentru a se asigura că pentru ele k este constant și egal cu 0,0003, deoarece aceasta este la 30° pentru apă. Confirmarea acestui corolar o vom găsi în capitolul următor.

Să ne întoarcem, însă, la o cunoaștere cu alte observații privind expansiunea soluțiilor de sare comune, pentru a completa și a verifica observațiile lui Kremers.

§ 18. Gerlach, care a fost chimist la Köln la o fabrică de apă minerală, în 1859, adică la câțiva ani după Kremers, a publicat marea sa lucrare despre soluțiile sărate „Specifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlősungen” (Freiberg, 1859) și în ea a dat următoarele observații privind expansiunea soluțiilor de sare comune, luând în considerare volumul la 0 ° = 10000.

P = b°/o P = 10% p = 15%
t VtVtʋ
18.1e '1003515.6°1004215.3°10050.5
30.4 1007123.710068.623.510075.2
33.7 10078.528.11008234.2100201
43.5 1012055.210201.543.110162.5
50.0 10150.258.410221.652.610208.2
55.8 10181.599.41046556.910233
81.4 10340.5100.01046784.010390.5
83,0 10348,2 87,010402,2
84,3 10356 99,410472
100,0 10451 100,010481

P = 20«/o P =25%
t1)tʋ
15,0°1005217,8°10071
25.710098.522.810088.2
35.610139.529.610122
53.510226.534.010140
82.610386.550.510220
95.01045071.510333
99.110476.299.110483.7
100,010482

1 Aici și în următoarele două date se ia media a două observații deoarece temperaturile diferă cu mai puțin de 2° una de cealaltă. Acest lucru s-a făcut și în alte cazuri. Dar pentru 100° am lăsat observații unice fără a le combina cu observațiile învecinate.

De aici găsim prin metodele deja cunoscute nouă (§ 16):
0° 20°40°60°80°100°
5 10000 k= 0.62.73.95.35.96.0
10 2.53.14.25.45.56.0
15 2.73.64.55.15.35.5
20 3.44.04.45.15.05.1
25 3.64.34.64.95.05.0
Datele lui Gerlach, neavând demnitatea de noutate, nu sunt
Ele reprezintă, de asemenea, semne de precizie deosebit de ridicată și, prin urmare, nu le vom folosi. Un grad nesemnificativ de acuratețe al observațiilor devine clar dacă determinanții de expansiune sunt exprimați prin curbe. Cu toate acestea, în termeni generali, natura expansiunii cu o modificare a compoziției procentuale este aceeași cu cea a lui Kremers. Fără definițiile sale, datele lui Gerlach ar putea duce la aceleași concluzii pe care le dau studiile lui Kremers.
Sorby în același 1859 (Phil. Mag., 18, 81) a comparat expansiunea apei și a soluțiilor de sare puternică până la 200° (în tuburi sigilate). La temperaturi de la obișnuit până la 180°C, dilatarea apei este destul de bună (precizată la ± 0,0002) și se exprimă, conform datelor lui Sorby, prin egalitatea
v = 0,9977 + 0,000123/ + 0,0000033C/2.
Întrucât conform acesteia la 150°v = 1,0937 și la 160° v= 1,1042, deci la 155° pentru apă 10.000A = 8,2, adică chiar și peste 100°, determinantul expansiunii apei tot crește, care, conform la și cu datele obținute de mine, Girne, Waterston etc. Expansiunea unei soluții de clorură de sodiu care conține 25%, Sorbi exprimată prin egalitate
v= 1 + 0,000397/ +0,00000127/2.
Și de aici, de când
A

deci:
dS___ 1dv
Sçdt v* ' dt '
adică
le — — —1
r>2 'dt '
avem:
0° 20°40°60°80°100°
p=25 10000 k = 3.974.374.765.115.455.70
Comparând cu numerele din § 16, este ușor de observat că definițiile lui Sorbi
foarte aproape de datele Kremers.
K. von Neumann, investigând problema temperaturii (tm) a celei mai mari densități a apei de mare (C. von. Neumann. Ueber Maximum d. Dichtigkeit beim Meerwasser. München, 1861, p. 33), a investigat expansiunea a trei soluții slabe de sare de masă la temperaturi apropiate de 0°. Din datele sale, în scopul nostru, putem extrage doar următoarele numere: 1
2
P= 1,032
2.010
3.001
It - -j-2.il
+0,27

+2,10
0°
¿o 4^=1,0095
1,0135
1,0228
Ţinând cont că la p = 0 valoarea ¿m = 4,0°, putem deduce aproximativ că Zm=4,0—1,8/? - 0,04/?2, de unde rezultă că la /? aproape de 2,1%, cea mai mare densitate a soluţiei se află la 0°. Aceasta este destul de departe de datele cunoscute ale lui Deprez.

1 Din faptul că v = vq (1) rezultă direct acest corolar.

2 Pe de altă parte, numerele Neumann referitoare la volume ridică diferite tipuri de îndoieli şi întrebări, pe care nu consider că este necesar să le luăm în considerare aici. Aducând ud. greutatea soluţiilor, Neumann nu indică la ce temperatură le-a determinat, dar, judecând după alte părţi ale lucrării sale, se poate crede că definiţia a fost dată la 0° şi se referea la apă la 4°.

Oferă temperatura tm cu cea mai mare densitate atunci când conţine:

12,36 g	salină 997,45 g apă, tm = + 1,19°, p = 1,224	
24.69 »	»»»»— 1.692.415	
37,04 "	"""" - 4.753.581	
74.08 »	»»»»—16.016.913	

De unde rezultă că Zm = 0° la p=1,7%, şi nu la 2,1%, ca la Neumann. Fiabilitatea scăzută a numerelor acestuia din urmă poate fi concluzionată în felul următor. Dacă cea mai mare densitate se află la 0°, atunci este evident că la această temperatură dS
derivata - = 0 şi, prin urmare, /c = 0. Prin urmare, curba corespunzătoare lui 0° trebuie să intersecteze dreapta k = 0 la p = 2,1 dacă datele lui Neumann sunt corecte. Judecând după datele lui Kremers (§ 17), se poate crede că intersecţia are loc la p aproape de exact 1,7%, aşa cum se poate observa din desen. Totuşi, întrucât linia corespunzătoare lui 0° ca punct extrem al observaţiilor, după Kremers, nu poate fi determinată pozitiv, considerăm că este necesar să se rezolve contradicţia dintre concluziile lui Kremers şi Neumann, mai ales că, dacă acesta din urmă a fost corect, întreaga direcţie a curbei (izotermă) corespunzătoare la 0° ar trebui să fie diferită de ceea ce iese din datele Kremers. Pentru a ajuta cauza sunt în toate privinţele mai bune decât cele ale lui Neumann, observaţiile lui Rosetti cu privire la temperatura de cea mai mare densitate a soluţiilor slabe de sare comună şi datele lui Ryudorf şi de Koppe privind fenomenele care apar atunci când soluţiile de sare sunt răcite. 1 Ryudorf (1861-

1 Ating aici doar în trecere aceste fenomene, dar cred că, după lucrările lui Rudorf, de Coppe şi Raoult, interesul lor pentru teoria soluţiilor este unul dintre cele mai importante. Două lucruri sunt deosebit de instructive. În primul rând, există o relaţie clară între tm şi compoziţia soluţiei, precum şi între temperatura formării gheţii şi greutatea parţială a solutului (şi chiar a solventului). În al doilea rând, este instructivă posibilitatea evidentă de descompunere a soluţiei cu eliberarea de gheaţă - răcire. Şi corespunde în mod clar eliberării de sare în timpul răcirii unei soluţii saturate la o temperatură mai mare. Aceasta egalizează atitudinea faţă de soluţia corpului dizolvat şi a solventului, face necesară căutarea (şi nu există nicio îndoială cu privire la succes) în fenomenele de saturaţie o legătură cu co-

1871) a arătat că atunci când 100 g de apă într-o soluție conține aproximativ 1 g de NaCl, atunci se formează gheață la o temperatură de -0,6 ° C, * 1 și de Coppe a dedus că scăderea temperaturii de cea mai mare densitate este de aproape 4 ori mai mare decât scăderea temperaturii de formare a gheții , t. ɵ. aproape de -2,4s. Prin urmare, cea mai mare densitate corespunde cu 0° pentru o soluție în care c = 7^4 sau p = 1,64%. De asemenea, rezultă din aceasta că aproximativ -1,3° pentru o soluție care conține aproximativ 2% NaCl, atât temperaturile formării gheții, cât și cea mai mare densitate vor coincide. Rosetti dă:

p= 0 0,51 gt=4,0°3,0°1,8°2 0,6°3 3,2°4 5,6°

Prin urmare, deducem că ¿ = 0° la 1,7% NaCl. Astfel, toate cele mai bune date ne obligă să considerăm incorecte concluziile lui von Neumann, iar consecința indirectă din datele lui Kremers este corectă.

§ 19. Marignac, concomitent cu studiul capacitatii termice a solutiilor, a studiat si ud-ul acestora. greutate la diferite temperaturi. Datele sale (Arh. sci. phys. nat., Dec., 1870) sunt exprimate de el însuși în ecuații parabolice, în care 5 este bătăi. greutatea la temperatura £, referindu-se la apa la 4°. Aceste egalități sunt date pentru cinci soluții comune de sare având compoziția NaCl ψ tpH2O. „Observațiile s-au făcut de la 0 la 30°, prin urmare formulele pot fi aplicate doar în această limită. Precizia lui 5, conform lui Marignac însuși, nu depășește + 0,0002 / dar acuratețea în determinarea expansiunii relative ajunge la a cincea zecimală,

tav și ponderea parțială și permite să se aplice tuturor fenomenelor de „descompunere a soluțiilor” aceleași principii generale, așa cum face Konovalov, după Guldberg și Wage (vezi ZhRFKhO, 1 și 2, 1884). În general, fenomenele care apar în timpul răcirii și încălzirii soluțiilor ar trebui să clarifice mult în problema complexă a soluțiilor, mai ales în legătură cu studiul efectului căldurii asupra disocierii și expansiunii.

1 Aceeași scădere a temperaturii de formare a gheții pentru soluțiile de NaCl
acum îi dă Raul.

prin urmare, valorile de 10000/s pot fi date cu trei zecimale, deși poate exista o eroare în a doua. Formulele în sine corespund unor observații în medie până la ± 0,00002:

m = 12,5 S = 1,16188—0,00042231 —0,000001272/2
25   1,08867—0,00028181—0,00000241812
50   1,04688—0,0001535 t —0,000003842 í2
100 1,02389—0,00006351—0,00000486812
200 1,01211 -0,00002541 -0,000005139

Deoarece 5 \u003d 50 - la - bt2, atunci coeficientul de modificare a bătăilor. ponderile la i° k = ^ - = -a - 2bt, iar determinantul extensiei la t

dS a i 2bt
S^dt Sq ó'θ

Și, prin urmare, conform datelor lui Marignac (calculând din m valorile lui p și η conform § 14):

0°10°20°30°
: 20,64't = 12,5p = 810000 k = 3,6353,8544,0734,292
11.50 2542.5583.0323.4763.921
6.10 5021.4662.2002.9343.668
3.15 10010.6201.5612.5123.462
1.11 2000.511.2662.2823.291
numere sunt foarte asemănătoare cu CONCLUZIA 1M publicată de Kremers, deci
că ambele se întăresc reciproc, dar în cifrele lui Marignac ne putem aștepta la o eroare și mai mică [decât cea a lui Kremers. Desigur, această încredere nu se aplică la 0°.
Nicole în „The Nature of Solution” (Phil. Mag., 99, Febr., 1883; Ber., 16, 2166) şi în „The molecular volumes of Salt Solution” (Phil. Mag., 109, Aug. , 1883) oferă mai multe definiții ale densităților soluțiilor de NaCl la 20 și 40°, iar în ultimul articol (p. 128) se precizează clar că apa la aceste temperaturi este luată ca unitate. Prin urmare, iau doar date
1 Pentru soluțiile slabe în apropiere de 0°, formulele lui Marignac, așa cum a văzut el însuși, nu sunt aplicabile, deoarece nu dau cea mai mare densitate; prin urmare nu dăm pentru 0 ° și 1% k.

din aceasta din urma. Compoziția soluțiilor este exprimată prin formula 100H204-nNaCl:
20° 40°
la η = 5 d20° "= 1,10292d 4θ0 = 1,10032
» n = 2,5 1,054261,05270
» η = 2 1,043961,04266
» n = 1 1,022591,02190
Pentru a afla (§ 16), aducem aceste date la apă la 4 ° (§ 12): 1
20°
n=5 =1,10100
2,5 1,05228
2 1,04215
1 1.02082
40°
= 1,09192 10000Λ la 30° = 4,09
1,04467 3,59
1,03465 3,57
1,01392 3,36
Comparația acestor numere cu datele de la alți observatori *-arată-abaterea lor, dar nu semnificativă. Deci, de exemplu, judecând după datele lui Marignac, pentru n = 2,5" ar trebui să ne așteptăm la aproximativ 10.000 k = 3,7, iar aici 3,6; pentru n=1 la Marignac pentru 30° avem 3,46, iar aici 3,36. Dar, deoarece numerele Nicol îmbrățișează o mică limită de temperaturi, ele, deși servesc la confirmarea altor observații, nu introduc nimic nou.
Rămâne să amintim observaţiile lui Ostwald (J. pr. Chem, 76, 385, 1877) asupra expansiunii unei soluţii de NaCl care conţine 2,925°/0. Numărând volumul la 0=1, a dat următoarele volume pentru această soluție:
20°= 1,003136; 40°= 1,009824; .60° = 1.0192208.
Prin urmare, prin § 16, și apoi prin interpolare, avem:
10° 20°30°40°50°60°
p \u003d 2,92 10000L \u003d 1.562.433.293.954.525.1

1 Corectarea pentru cântărirea în vid, aparent (?), a fost făcută de autor.

Proiecția izometrică a suprafeței determinantului de expansiune k la modificarea p procentaj de NaCl și temperatură.

Deoarece aceste numere sunt aproape de alte observații de încredere, le vom lua în considerare în concluzia finală despre extinderea soluțiilor de sare comune.

§ 20. Expansiunea soluțiilor unei substanțe date este determinată de suprafață, exprimând valorile lui A, modificându-se în două variabile: temperatură și compoziție.1

Pentru scopul nostru imediat, acum trebuie să reunim toate observațiile de încredere, exprimând compoziția soluțiilor într-un mod specific. Pentru a face acest lucru, alegem modul de exprimare a NaCl-]-7nH2O tocmai pentru că face posibil să vedem clar unde tinde determinantul raselor.

1 Pentru a vă face o idee vizuală a formei suprafeței menționate, vă prezint un desen în care este prezentat în proiecție izometrică. Acesta din urmă, fiind dezvoltat mai întâi de domnul Raeder și apoi de domnul Kurdyumov (Tr. Inet. Eng. of Communications, 1885), ca mijloc de exprimare a proiectelor de structuri, are proprietatea că toate cele trei dimensiuni din el sunt vizibile și au mărimi egale ca laturile unui triunghi echilateral cu unghiuri de 60°. Recent, dl a propus exprimarea în proiecție izometrică a rezultatelor observațiilor referitoare la fenomene reprezentând trei variabile. În desen, temperaturile sunt reprezentate de la punctul zero (situat în partea de jos, aproape de mijloc în desen) de-a lungul axelor care merg spre dreapta, procentele compoziției de-a lungul axelor îndreptate spre stânga și valorile determinanții de expansiune sunt de-a lungul liniilor verticale. Vârfurile acestor ordonate formează o suprafață, care este indicată de liniile sale de intersecție cu planele corespunzătoare la 20, 40, 60 și 80°, precum și 5, 10, 20 și 25%. Desenul oferă un concept vizual al suprafeței,
dar, întrucât nu pot să-mi asum la cititori o pricepere în manipularea proiecției izometrice, nu recurg la aceasta în prezentarea ulterioară, mai ales că se întâlnesc dificultăți importante în pregătirea desenelor de acest fel și în utilizarea lor.

lărgirea la m mici. Următorul tabel este rezultatul unui calcul de interpolare conform Kremers, Sorby, Ostwald și Marignac. Toate valorile de 10.000 k sunt date cu două zecimale, deși majoritatea numerelor au probabil o eroare în prima zecimală. Numerele tuturor observatorilor menționați li se acordă aceeași pondere [38], când a fost necesar să se ia rezultatul mediu.Numai numerelor Marignac li se acordă un dublu. greutate, deoarece merită cea mai mare încredere în completitudinea și minuțiozitatea lor.

η	m0q20°40°60°80°100°P
10	10lOOOOZc = 3.974.314.705.045.375.6724.53
8	12.53.634.084.564.985.415.8420.64
4	252.563.4§4.40 '5.085.706.3011.50
2	501.422.954.175.065.906.616.10
1	100+0.572.503.945.086.036.803.15

0e ©—0.652.073.645.116.257.090
Aceste numere sunt trasate pe desen, iar valorile k sunt ordonate, iar m sunt abscise, liniile sunt izoterme. Fără a intra în studiul lor cel mai detaliat, ne limităm la două indicații.
Mai întâi, să determinăm temperatura caracteristică tx. În acest scop, este necesar să găsim la ce temperatură k pentru apă este egală cu k pentru diferite soluții. Deoarece este evident aproape de 60°, atunci conform datelor pentru 40, 60 și 80° găsim dependența lui k de t:
2,295 g /t\2
Pentru apă: 10000Λ = -0,29 + -- 0,165 Ged)
1,015 g / t\2
la m = 50 10000Λ = +2,24
0,830 g /t\2
25 10000Æ= 2,86 +—2Q”" - 0,030 Í 2q Ì
0,365 g /t\2
10 10000& = 3,99 + 20 „° 005 Hq)
Deoarece pentru valoarea kY
pentru apă și soluție una și aceeași
pai atunci gasim:
Din prima și a doua ecuație: ¿1 = 57,8°;
» »» a treia»r1==59,1°;
» » al patrulea» r1 = 58,6°;
10000/^ = 4*97
10000^ = 5,05
10000^ = 5,02

Aceste diferențe sunt în limita posibilelor erori experimentale, deoarece diferențele corespunzătoare în 10000Λ nu sunt mai mari de 0,08 și, prin urmare, în limita preciziei obținute, caracterul
Modificarea determinantului de dilatare cu o modificare a compoziției soluțiilor (exprimată în m) și a temperaturii acestora, pe baza totalității tuturor datelor.
temperatura ar trebui considerată aproape de 58,5°. La această temperatură, determinantul de dilatare = 0,000501.
În al doilea rând, observăm că izotermele au toate o formă hiperbolică dacă compoziția este exprimată în termeni de ti, adică în termeni de număr de unități de apă combinate cu NaCl. Asimptota este valoarea k pentru in
când m este egal cu infinitul.Notând această mărime în termeni de Λ, la o temperatură constantă t, putem, în prima aproximare,
a exprima modificarea în k cu m printr-o egalitate de forma: k - h Q
unde A b B sunt două constante
nyh. Deci, pentru / = 0°, când h = -0,65, valoarea lui A este apropiată k+ 0,148, V=+0,0067: m= 10
Experiență 10000Æ = 3,97 Formula 4,00
12,5 2550100
3.63 2.561.420.57
3.67 2.511.420.57
Diferențele dintre observație și ipoteza hiperbolică se regăsesc evident în limita erorilor experimentale. Pentru 100° când h = 7,09:
10000 [k - h) \u003d - o 4o6 _|_ θ 0342m '
Abateri ale ipotezei de la observație și în acest caz erori mai puțin posibile ale experienței.

Se știe că cantitatea de căldură eliberată în timpul dizolvării, precum și, după cum vom vedea mai jos, și raportul sp. greutatea soluţiilor la compoziţie corespunde foarte strâns dependenţei hiperbolice

(Langberg, Thomsen, Vertelo, Grosgans și alții), și de aceea am considerat necesar să indice aici că determinantul pentru expansiunea soluțiilor de NaCl corespunde aproximativ aceleiași dependențe.
Pentru a folosi concluziile obținute legate de determinantul extensiei k poate fi utilă trecerea la volume, pe lângă cunoașterea sp. greutate. Acest lucru este ușor de făcut, plecând fie de la faptul că kv2 = -^- (§ 18), fie, și mai clar, de la faptul că kSQ = -. Fie, în limita de temperatură dată, k = a 2N, este evident prin integrare că S sau ud. greutatea la t = 50(1 - at - bt2 - et3), iar din moment ce v: vQ = SQ: S, atunci = vt = r? 0 (1 - at - bt2, - et3). Așa este compilat tabelul de mai jos, care arată expansiunea soluțiilor de clorură de sodiu, luând volumul la 0 ° = 10000. Deoarece în datele pentru t peste 40 ° se poate presupune o eroare mai mare decât pentru temperaturi mai scăzute, iar în practică există este interesat în principal de acestea din urmă, atunci volumul de modificare cu temperatura este dat doar până la 40 °:

t	so100502512.510
p	. 0124810
R	03.156.1011.5020.6424.53
0°	V = 100001000010000100001000010000
10°	10001,3100111001810028100381004 1
20°	10016,1100321004410061100781008 4
40°	10075,6100971011710141101671017 7

În scopul principal al acestui studiu, este importantă doar corectitudinea dependenței determinantului de dilatare de temperatură și compoziție, deoarece va face apoi posibilă găsirea, din compoziția dată, a valorilor lui k necesare în studiu. de sp. greutățile soluțiilor de sare. Să trecem acum la acest subiect. Vom exprima compoziția prin 100H2O -|-n NaCl, deoarece trecerea de la ea la NaCl-|-7nH2O este foarte simplă, m = ^ , și obținem un avantaj în exprimarea compoziției soluțiilor slabe, deoarece atunci

m este foarte mare și n este mic. În ceea ce privește până la o anumită temperatură, ca să spunem așa, normală, atunci ar trebui aleasă temperatura caracteristică t = 58,5° pentru aceasta, deoarece expansiunea în apropierea acesteia este aceeași pentru toate soluțiile de NaCl și pentru apă. Cu toate acestea, acest lucru nu ar trebui făcut, deoarece majoritatea cercetătorilor au lucrat la temperaturi obișnuite și, în principiu, datele pentru temperaturi obișnuite sub 40 ° sunt deosebit de importante. Din același motiv, este incomod să luăm ca normă chiar și o temperatură de 20°C = 16°P, invocând determinările făcute la diferite temperaturi, toate la 20° și referindu-se la apa la 4°, este mai bine să aveți date pentru diferite temperaturi, dar facem asta doar la sfârșit și aici totul este oud. ponderile sunt date la ele sunt notate în continuare cu s și tipărite cu caractere cursive,
§ 21. Kremere (Pogg. Ann., 95, 120, 1855) dă bătăi. cinci greutăţi 19 5°

soluții, la τθήτθ, exprimând compoziția prin concentrație) c (grame de sare / la 100 g de apă), iar apoi în 1861 (114, 41) dă o altă dată (c = 30,4). După corectarea cântăririi în pu-
stand, datele sale sunt:
c = 6,84   13,9821,2629,2530,4036,11
19 5° d493^ = 1 04594 1.08941.130141.17101.17591.2034
Și referindu-ne la apa   la cea mai mare densitate   (§ 12):
19,5°
S-r 1.04421.08761.12831.16911.17401.2014
Pe baza datelor privind extinderea, modificarea acestor batai.
Greutățile de adus la 20° sunt: 1
■¿¡-(20—19,5°)= -0,0001   -0,0002 -0,0002—0,0002—0,0002—0,0003
și deci la bătăi de 20 °. greutate:
20°
s „40”= 1-0441   1.08741.12811.16891.17381.2011
1 Corecția aici este atât de mică încât voi lua în considerare metoda de găsire a acesteia peste alte exemple (Bylypthin sau Gerlach).

Kremere însuși (Pogg. Ann., 95, 111) spune că în definițiile sale poate exista o eroare în a patra cifră zecimală, dar că aceasta ajunge cu greu la ± 0,001 și, prin urmare, toate corecțiile indicate sunt foarte mici și se bazează pe date exacte. nu poate afecta gradul de acuratețe al rezultatului, adică datele corectate probabil nu sunt mai departe de adevăr în medie decât definițiile lui Kremers înșiși. Cele 6 concentrații de mai sus corespund (deoarece NaCl = 58,5, H1 2O = 18, u = c 0,3077): η = 2,105   4,3026,5419,000 .9,35411,111
de unde găsim, presupunând o dependență hiperbolică a lui s de n și presupunând pentru apă când u = 0 s = 0,9983:
S = 0,9983 + 44J _|_0 95 ha
Avem nevoie de această expresie doar pentru a folosi s-ul găsit pentru a închide alte valori ale lui t pentru vecinele u, ds
de ce trebuie să știi derivatul-^; evident are urmatoarea semnificatie:
ds__ 44.1
■rfn(44.1+0.95n)2'
Deci, de exemplu, la n = 2 derivata = 0,02084. Aceasta înseamnă că ud. greutatea soluției de 100H2O 2NaCl, cu o creștere sau scădere cu o anumită fracțiune a ponderii NaCl, crește sau scade cu aceeași fracție 0,02084. Kremers a dat 5 pentru n = 2,105; greutăți 0,02084 0,105,1 și deci pentru n = 2 b.p. greutate $= 1,0441 - - 0,0022 = 1,0419. Deci, din datele lui Kremers găsim:
n= 2 46911
s ^=1,0419 1,0816 1,1186 1,1685 1,1994 ± 0,6004*
1   De fapt, ar trebui să luăm derivata corespunzătoare mediei n, și anume 2,0525, dar aceasta (=0,02080) diferă atât de puțin de derivata pentru η = 2 încât, luând-o, nu vom obține o infidelitate sensibilă.
2   Pentru η = 9, Kremers dă direct 1,1689, iar din n = 9,354 dat găsim 1,1681, deci, într-adevăr, după cum crede Kremere, diferența nu a depășit 0,001, ci se ridică la câteva unități în a patra zecimală.

Pentru ușurință în comparație, diagrama însoțitoare arată

de-a lungul unei axe a lui n și de-a lungul celeilalte
, unde $0 este ud.
P
s-s0
Totalitatea observațiilor privind schimbarea bătăilor. greutatea soluțiilor de NaCl cu modificarea compoziției, exprimată prin p.
η
Ordonatele sunt mărimile -----— . Direct AB satisface
creează numărul mediu de observații în limita erorilor posibile. Curbele aa și aa corespund unei erori de ±0,0003 sp. greutate. greutatea apei, la .20° s0 =0,9983. Dacă expresia hiperbolică este validă, atunci acest coeficient trebuie exprimat în linie dreaptă.

Valorile sale numerice, conform lui Kremers, sunt
p   0,02
      =45,8748,0249,8852,8854,70 ± --. S-
Sg-----------------------------------5 mp
Presupunând ---= 43.990.98p obținem prin calcul: S - Sq
45.95   47.9149.8752.8154.77.
Apropierea acestei expresii de observații devine evidentă.
noah dintr-o comparație a bătăilor calculate. greutăți:
1,0420 1,0818 1,1186 1,1687 1,1992
cu cele observate, deoarece diferenţa lor nu depăşeşte ~ρθ·θθθ2. Prin urmare, avem tot dreptul să folosim formula hiperbolică pentru posibilitatea trecerii de la ud. greutăți pentru unele n la bătăi. greutate cu o altă compoziție apropiată. Pentru a face acest lucru, definim derivata lui s în raport cu n mai precis decât înainte.
ds___   43,99__ 1
dn (43,99 + 0,98η)2   43,99 (1 + 0,0223η)2
= 0,02273 - 0,001014η ψ 0,0000339η2.
Oferă următoarele incremente bătăi. greutate cu aer-20°
prin creşterea numărului de acţiuni n NaCl cu 100 H2O, cu

0	ds dn= 0,0227η = 6ds d	η= 0,0177
1	0,02187	0,0170
2	0,02088	0,0164
3	0,02009	0,0158
4	0,019210	0,0152
5	0,0184I	0,0146

Acest tabel [39] facilitează foarte mult toate comparațiile ulterioare și arată clar că primele cote de sare adăugate în apă cresc sp. greutate, astfel încât adăugarea unei anumite mase mici de sare la o soluție care este deja aproape saturată crește

bate, greutatea este de o ori și jumătate (mai mult decât) mai mică decât adăugarea aceleiași mase de sare în apă. Acest fenomen nu este izolat, ci general, și aparține celor care ar trebui luate ca bază pentru interpretarea soluțiilor.
§ 22. În 1856, F. F. Beylyptein (Lieb. Ann., 99, 188), în ceea ce privește definiția difuziei, oferă trei date pentru densitatea soluțiilor de clorură de sodiu. Datele sale sunt exprimate în concentrație-tsyu cu, și bătăi. greutățile sunt date la 6°, referindu-se, după toate probabilitățile (nu este indicată în memoriu), la apă la

aceeași temperatură; nu este menționată nicio corecție pentru cântărirea în aer, așa că dăm d necorectat și s corectat:
6° 6°
c = 1,8884 η = 0,5810íZθθ- = 1,0132s - = 1,0131
2.6306 0.80941.01841.0183
4.0000 1.23081.02501.0250
Pentru a afla greutatea ud" la 20 °, vom folosi tabelul de volume de mai sus (§ 20). În primul rând, extragem din acesta raportul volumelor la 6° și 20°, pentru mr = 0, n - i și n = 2, considerând, așa cum este dat în tabelul de volume, volumul la 0° = 10000.
n = 0n = 1η =2
Volumul la 6°= 99991000610010
» »20°= 100161003210044
Raport = 1,00171,00261,0034
Și de aici aflăm că la n = 0,58 raportul volumelor = 1,0022, la n = 0,81 este = 1,0024 și la mr = 1,23 este = 1,0028. Împărțind la aceste numere $, obținem bătăi. greutate la 20°:
n = 0,581 n = 0,809η = 1,231
20°
s -40-= 1,0109 1,01591,0221
n ~—— = 46,1 46,051,7
S-Sq
Prin urmare (§ 21) obținem din datele n = 0,809, care pentru 7i = 1 $ = 1,0159 4" 0,191 0,0218 = 1,0201 și conform datelor pentru n = 1,231

avem pentru n = 1,-^-$ = 1,0221 - 0,231 0,0216 = 1,0171, medie ν = 1,0186, iar conform datelor lui Kremers ar trebui să aștepte la n = is = 1,0205, și deci din eterogenitatea indicată, ajungând la 0.0024. în valoarea sp. greutate, ar trebui fie să se îndoiască de corectitudinea numerelor Beilstein, fie de aplicabilitatea formulei hiperbolice la soluții slabe, fie, în cele din urmă, să se îndoiască de numerele Kremers. Ne oprim, de dragul unui exemplu, asupra îndoielii amintite, pentru că astfel de îndoieli sunt prezentate la fiecare pas în studiul dependenței bătăilor. ponderile asupra compoziției și numele onorabile ale ambilor observatori, Kremers și Beilptein, nu fac posibilă preferarea directă a numerelor unui observator numerelor celuilalt. Să aplicăm în primul rând metoda principală de testare a meritului observațiilor, și anume armonia lor, care, așa cum sa indicat mai sus, cu Kremers s-a dovedit a fi clară din compararea numerelor între ele. Dacă luăm numerele Beilptein necorectate, atunci pt
c = 1,8884 2,63064,0
primim:
d-1
-----= 0,00699 0,00700 0,00625 s
În consecință, pentru numerele lui Beilptein nu se poate vedea o corectitudine generală uniformă, iar acest lucru ridică îndoieli cu privire la corectitudinea lor. Nu scade atunci când se compară valorile pentru datele lui F.F. Beilyptein - - -, date mai sus. Sunt aplicate pe dia-
S - 0 USD
gram § 21, și din aceasta reiese că diferența dintre observațiile lui Kremers și Beilptein este printre cele pentru care este necesar să se stabilească clar care dintre observatori a greșit. Deoarece fiecare observator poate avea o eroare sistematică în seria numerelor sale, de

exemplu, din inexactitatea greutății sau a termometrului, sau a cântarilor, sau din analiză etc., atunci o corectitudine în schimbarea seriei de numere nu poate servi drept criteriu pentru corectitudinea lor, dar, prin urmare, numerele Kremers, până când sunt verificate prin alte metode, trebuie considerate încă nefinale. Dacă se dovedește că alți observatori au fragmentare

sau determinări sistematice făcute în condiții care promit acuratețe sunt de acord cu cele ale lui Kremers, atunci doar ele pot fi bazate, mai ales că ele îmbrățișează aproape întreaga scară a solubilității sării de masă. Deoarece acest capitol este destinat în primul rând familiarizării cu sursele și procesării datelor brute de observație, va analiza critic toate observațiile, în orice fel de încredere, asupra soluțiilor de clorură de sodiu, pentru a oferi o indicație asupra modului în care am extras astfel de observații din masă. de observații întâlnite, care merită să fie considerate cele mai probabile și pe care, prin urmare, se poate baza în studiu. Prin urmare, vom reveni la numerele Beilptein mai târziu.

Hugo Schiff 1858-1860 plasat în Analele lui Liebig {107. 293; 108,326; 109,325; 770,67; 113. 183, 349) o serie de articole referitoare la relația dintre compoziție și bătăi. prin greutatea soluțiilor multor substanțe și, printre altele, a sării comune, pentru care (ca și pentru multe altele) el însuși a făcut noi definiții. Scopul lui Schiff este să determine prin bătăi. greutatea solutiilor bate. greutatea sării dizolvate este greu de atins pentru săruri tocmai pentru că în soluție, desigur, sarea este deja în formă lichidă, iar forma sa obișnuită separat, la temperatura obișnuită, este solidă, prin urmare, în majoritatea cazurilor, este imposibil să verifica calculul cu realitatea. Este posibil să se verifice numai pentru săruri, care compuși cu apă de cristalizare sunt fuzibili. Exemplele de cercetare ale lui Schiff nu îndeplinesc cerințele corecte. El datează direct din experiență, exprimând compoziția în procente r. interpolează după formula parabolică {d= i ap-{-bp2 cp3). avand in vedere ud. greutatea apei = 1, fiind conținut chiar și pentru o astfel de soluție precum alcoolul în apă, uneori cu doi termeni {d = 1 - 0.00128r - 0.0000076r2), în timp ce cercetarea mea („Despre combinația alcoolului cu apă”, 1865 [p. 207 prezent , ed.]) asupra aceluiași subiect arată că nu numai termenii până la p3. dar nici până la p7 nu exprimă raportul dintre compoziție și greutatea specifică cu o acuratețe satisfăcătoare. Aceste neajunsuri ale studiului lui Schiff sunt clar vizibile în exemplul de sare de masă, deoarece

că pentru soluţiile sale el dă de trei ori formule parabolice. În primul său articol {107, 305) Schiff exprimă, pe baza observațiilor lui Kremers, densitatea soluțiilor de sare obișnuită după cum urmează:

d = 1 + 0,00703/? + 0,000018/?2 + 0,000000231/?3,

de unde rezultă că pentru /? = 100, adică pentru sare însăși, d = 2,114. După ce a făcut el însuși noi definiții, Schiff dă {108, 341) expresiei forma

d=i + 0,006533/? + 0,00005785/?2 - 0,0000006073/?3,

de unde rezultă că la p = 100d = 1,6245. În volumul FROM, p. 185, este dată o a treia formulă:

d = 1 + 0,006716/? + 0,00003609/?2,
de unde la p= 100 d = 2,0325. Există, evident, un defect în principiile cercetării lui Schiff. Constă în faptul că o sare, de exemplu NaCl, se dizolvă doar până la saturație, de exemplu până la 30%, și chiar dacă ecuația parabolică satisface datele experimentale cu suficientă acuratețe, în funcție de tipul erorilor, tot nu poate. să fie folosit în afara limitelor experimentului, adică pentru expolare, mai ales în măsura în care în trecerea de la 30 la 100%, încă nu se știe că legea naturală corespunde de fapt unei parabole. Și exact asta face Schiff. Cu toate acestea, chiar în exploatare se poate observa dorința lui Schiff de a găsi o lege naturală, credința în care poate
se formează prin muncă exploratorie, adică prin derivarea unei consecințe, într-un spațiu în afara limitelor observației. În tu
parabolic
De fapt, însă, nu există nicio dovadă a unei simple legi naturale a dependenței lui d de p. Într-adevăr, dacă admitem o dependență hiperbolică a lui d de n, care, așa cum am văzut mai sus, este apropiată de realitate, atunci se poate demonstra că expresia parabolică a dependenței lui d de p va fi de ordin superior, chiar și la limita de precizie dd. greutate ±0,001 (care este satisfăcută
43,99+ 0,98p (§ 21)g
Schiff în studiul său). Dacă —— =

sau general = 100 A -\-Bn, atunci, deoarece n \u003d ^22_ (notația este aceeași, așa cum este vorba în § 14), 's_ \u003d Am -\-B sau în special = 0,4399m 0,98, i deoarece (§ 14) n = ^p_   , unde M este greutatea parțială
NaCl = 58,5, atunci obținem:
7^ \u003d A "100 + (B-,4") p \u003d 142,97 -0,45 ,,.
sau
P s - „aproximativ
αψ όρ,
unde a și b sunt două constante. Dacă determinăm s de aici și extindem expresia rezultată într-un șir în puterile lui y (șirul „va converge pentru că este mai mic decât unu), atunci obținem:
Deoarece ó = -0,45 și a = 142,97, termenul care conține p3, chiar și la p = 25°/0, nu va fi mai mare de 0,00098. Prin urmare, dacă cineva se mulțumește cu o acuratețe de ±0,001, trebuie să se aplice o expresie hiperbolică cu două constante, sau una parabolică cu trei. Dar am văzut că o expresie hiperbolică (de ordinul doi) cu două constante corespunde unei observații chiar cu o precizie de ±0,0002, iar o expresie cu acest grad de acuratețe necesită o expresie parabolică deja de ordinul al patrulea sau al cincilea, adică. , cu cinci sau șase constante. Din aceasta este logic corect să concluzionăm că expresia hiperbolic este mai simplă și mai apropiată de naturalețe decât cea parabolică și că prima admite mai degrabă transmiterea decât cea din urmă. Dar oricât de potrivite sunt formulele hiperbolice sau parabolice pentru interpolare, acest lucru tot nu dă dreptul de a le folosi pentru expunere, pentru că este posibil doar atunci când există o convingere din diferite părți că nu avem de-a face cu o simplă aplicare a geometriei. principii la studiul naturii, nu cu un singur calcul,

dar cu o adevărată lege a naturii, exactă, chiar dacă numai în prima aproximare, care sunt, de exemplu, legile lui Gay-Lussac, Mariotte, Ohm etc. Schiff nu a căutat deloc această convingere și de aceea a păcătuit fundamental. După ce și-a stabilit greșit sarcina, nu este de mirare că Schiff nu a putut ajunge la concluzii convingătoare.
Pentru a-și rezolva problema, Schiff a produs multe definiții noi ale oud-ului. greutățile soluției. Mai întâi a găsit compoziția lor pentru o soluție puternică, apoi a diluat-o cu anumite cantități de apă și, când a ajuns la o anumită diluție, a analizat din nou soluția și astfel pentru fiecare soluție avea câte o dublă (desigur, foarte aproape una de cealaltă) compoziție: unul, judecând după analiză, cel mai puternic, celălalt - soluția cea mai slabă. Schiff, iar după el dăm, fără să luăm în considerare metodele analitice, compoziția medie. Datele lui Schiff (Lieb. Ann. 108, 341) sunt date mai întâi (d) fără nicio corecție (în raport cu golul și cu apa la 4 °), apoi corectate (e) în toate privințele, apoi compoziția este dată, exprimată în n, t, adică numărul cote de NaCl per Yu0H2O.
20° 20°. P
p = 26,46 d2Õ° =1,2021p = 11,071s 40 =1,1998--Г=54 9
17,64 1,12996,469 1,127849,9
11,76 1,08474,101 1,082748,6
3,82 1,06172,976 1,059848,3
5,88 1,04021,922 1,038348,1
2,94 1,02010,932 1,018346,6
Ultima coloană oferă numerele care sunt reprezentate în diagrama de la § 21 împreună cu datele altor observatori. Neregulile în cursul observațiilor asupra desenului devin evidente. Pentru comparație Totuși, numărăm și bătăile. greutăți pentru numere întregi și, aprox.

celor observate:
n = 11 64321
20° s—=1'1988 1.11961.08081.06031.03991.0198
+0,0004 -0,0010 +0,0010+0,0021

Ultima linie arată diferența dintre datele Kremers și Schiff. Diferența de numere pentru soluțiile puternice corespunde în continuare cu suma celor mai mari erori posibile ale ambilor observatori, dar pentru n = 2 diferența este prea mare. Pentru soluții slabe, numerele Schiff sunt apropiate de datele Beilstein*
§ 23. În lucrarea lui Gerlach (1859), care a fost menționată de mai multe ori (§ 19), sunt date următoarele date din determinări directe făcute pentru soluții care conțin exact 5, 10, 15, 20 și 25°/0 NaCl. sp. greutățile d sunt date pentru 15°, referindu-se la apă tot la 15°. Ele sunt apoi corectate cu 20° pentru greutatea în aer și atribuite:
15° 15°, _20°
p= 5 ¿150 = 1,03624η = 1,6191,03536s —= 1,0341
10 1.073353.4191.072441.0708
15 1.111465.4291.110511.1085
20 1.151077.6921.150091.1478
25 1.1922810.2561.191071.1885
Ultima coloană dă bătăi. ponderi cu doar patru zecimale, deoarece nu există nicio certitudine în fidelitatea și chiar fiabilitatea celei de-a cincea zecimale prin natura cercetării, așa cum a văzut însuși Gerlach (p. 2 a lucrării sale). Cifrele coloanei a cincea sunt obținute

din cifrele coloanei precedente scăzând -5 / c0 * 0, deoarece diferența de temperatură \u003d 5 °, iar pe Io sp. greutatea este modificată cu /s50. În ceea ce privește k, trebuie luat la 17,5 °, deoarece aceasta este o temperatură medie între 15 și 20 ° și, prin urmare, de la k pentru 0 ° și k pentru 20 °, determinată din tabelul de valori pentru k (§ 20) , este pentru 17,5°. Astfel, constatăm că la n = 10 valoarea cerută este 10000/s = 4,3; pentru n = 8(m = 12,5) k = 4,0; pentru n=4 7s=3,3; pentru n = 2 k - 2A\ pentru n = i k = 2,2; pentru n=0 k= 1,7, toate la. 17,5°. Și de aici este ușor de găsit Tc corespunzător n-ului lui Gerlach. Deci, de exemplu, pentru η = 1,6 1000025 s = 2,5, deci corecția = 5 0,00025 1,03 = 0,00129 și, prin urmare, dacă la 15σ sp. greutate = 1,03536, apoi la 20° he = 1,03407. După ce am găsit s, acum ds y-,
este ușor de determinat după valoare, după 1 erlach:

n = 2 20°35810
5 ~ζ0~= 1.0421 1.06251.10071.15291.1846
—= 45,66 46,7348,8351,7553,67
$ — $0
Cifrele ultimei linii, reprezentate pe diagrama de la § 21, arată marea armonie a numerelor Gerlach și apropierea lor extremă de concluzia din datele lui Kremers, dar rețineți că numerele acestuia din urmă sunt date cu câțiva ani mai devreme decât numerele Gerlach, care Gerlach, nu descriu cum s-a ajuns la aceasta, au alcătuit soluții cu o anumită compoziție procentuală de 5,10 ° / o etc. și, în același timp, unele erori se pot strecura mai ușor, ceea ce nu există nici un motiv să se strecoare. așteptați de la Kremers.
Având în vedere extinderea (§ 19), am dat deja rezultatele obținute de Marignac în 1870 pentru soluții de sare comună și de aceea aici dăm direct oud. greutăți la 20° corectate
însuși în toate privințele:
t=12,52550100200
n —84210,5
20° 40 USD -1.152921.082071.042271.020691.00965
Ca și alții, aceste date sunt reprezentate pe o
diagramă sub forma:
------= 51,73 47,73 45,44 44,58 43,90 s - s0
Pentru soluții puternice, numerele Kremers și Gerlach converg, în limita posibilelor erori, cu datele lui Marignac. În soluțiile slabe, însă, se observă din nou o diferență, deși o diferență mică, dar constantă, dar într-o direcție complet diferită de cea a lui Beilptein sau Schiff. Deci, pentru n = i, din datele lui Kremers ar trebui să ne așteptăm la 5 = 1,0205, conform lui Beilptein, în medie, 1,0186, după Schiff, 1,0198, și după Marignac, 1,0207. Întreaga situație a definițiilor lui Marignac ne face să avem încredere în numerele lui într-o mai mare măsură decât în cele ale lui Beilptein sau Schiff și o singură împrejurare ridică unele îndoieli: Marignac a compilat soluții care conțin

care conțin anumite cantități de acțiuni de NaCl și H2O, iar acest lucru este asociat cu posibilitatea unor erori în compoziție. Același

lucru se vede și la Thomsen, Bender și Nicolas, care au oferit o serie de definiții similare cu Marignac.
Thomsen, în același timp cu Marignac în 1870 (vezi Veh. și Pogg. Lpp., 142, 1871), a investigat capacitatea termică și densitatea multor soluții și între ele NaCl. Datele sale, luate din „Thermochemische UntersUchungen” (Bd. I, 1882, p. 48), sunt date pentru o temperatură („aproximativ”, după cum spune el însuși, p. 46) de 18° și se referă la apă 18 ° , la cântărirea aerului, după toate probabilitățile, necorectat. Compoziția este exprimată prin formula NaCl C-mH2CL
Numerele brute sunt date în prima și a doua coloană, în următoarele 20° corectate în raport cu .
t \u003d 10 aproximativ 18 ° 18 ° \u003d 1,1872p \u003d 1020 ° *
40 -1,1844

20	1.10335	1.1009
30	1.07193.33	1.0697
50	1,04442	1,0426
100	1,02341	1,0215
200	1.01180.5	1.0101

Prin urmare, din datele Thomsen avem:
n = 0,5 123510
20° s—=1,0101 1,02151,04261,06311,10091,1844
Datele lui Thomsen pentru concentrații scăzute sunt nu numai mai mari decât cele ale lui Krömers, ci mai mari decât cele ale lui Marignac, astfel că în raport* cu aceste cifre observațiile lui Thomsen măresc și mai mult îndoiala, și nu o reduc.
§ 24. Nicole în 1881-1883 a dat în Proceedings of the Royal Society of Edinburgh (823, 1881-1882), în Journal [of the Chemical Society” (martie 1883) și în Philosophical Magazine (122 și 129, 1883) o serie de determinări ale densităților. de soluții NaCl. Acestea sunt enumerate în primele două coloane și sunt enumerate în cele ce urmează.

20°
LA
făcută în aer
având în vedere (cum ar trebui să se gândească) că corecția pentru ponderare este deja de către autor însuși:
p = 20,95
14.44
7.40
20°
(¿200 = 1-15711
1,10664
1,05339, 20°
d 200 —
p - 8,15
5.19
2.46
Medie luată
20°
s
4°
= 1,1551
1,1047
1,0516

1,02238
5
0,5
1
2.
4
5
5
2.5
2
1
(2)
(5)
(3)
(3)
(6)
1,10277
1,01145
1,02255
1,04393
1,08408
1,10276
1,10292
1,05426
1,04396
1,02259
dintre ei
n =
Și a primit:
0,5 2,0007
1 1.0208
2 20°1,0421
2,5 5 4o - 1,0524
4 ' 1.0822
5 1.1008
n = 1
În ultima coloană, se ia în considerare numărul de observații date între paranteze înainte de bătăi. ponderea dacă este ea însăși media mai multor date. În încheiere bate. ponderile sunt date cu patru zecimale, deoarece a patra este deja
luare medie, corectată
există o eroare, după cum se poate observa din datele determinărilor multitemporale
* Citând primele trei date și 2 și luând în considerare din nou
ds pe baza -r- la dn n \u003d 8, 5 avem de la.
numărul de observații
Date Nicolas :
n = 0,512458
s ■ 20° -¿¡>- = 1,00971,02081,04211,08221,1008 1,1526
ZQ 0744.4445.6647.6849.2751.85
s - - 4o.o / " s0

Din comparația din diagrama de la § 21 este evident că observațiile lui Nicolas au dat cifre foarte apropiate de cele ale lui Kremers, Gerlach și Marignac.
15°
Bender (Wied. Ann., 20, 560, 1883) dă pentru ud. greutatea soluțiilor de NaCl și exprimă compoziția prin numărul q' de particule gram conținute într-un litru, adică în 1000 s grame de soluție. Bender dă numere corectate în toate privințele pentru 15° (sunt date în primele două coloane), din care deduce dependența lui s de q' și anume:
8 -^ = 1,001020 4- 0,039651?' — 0,000429?'2
Această expresie este evident nesatisfăcătoare din toate punctele de vedere.
15°
teniya, deoarece la q = 0, adică pentru apă, $=0,99915, și nu 1,00102, așa cum dă egalitatea.
g' = l s-^-=1,0401 n= 1,834 s^- = 1,0387
2 1.07883.7431.0771
3 1.11645.7391.1143
4 1.15227.8411.1499
5 1.188810.0411.1862
tt gol/i'30,77 π
Pentru a obţine n din q conform § 14 avem n = · Dar aceasta
/ ds
Datele lui Bender, folosind valorile (§ 21), obținem:
P
------= 45,67
n= 2
20°
s-^ = 1,0422
4 6810
1.0821 1.11891.15251.1856
47,73 49,7551,8353,34
Pentru concentrații mici, numerele Bender sunt foarte asemănătoare (vezi diagrama din § 21) cu numerele Marignac; asemănarea cu numerele Nicol este de asemenea izbitoare și, prin urmare, numerele acestor din urmă capătă o semnificație deosebită.

Din datele sistematice despre densitățile soluțiilor de NaCl de diferite rezistențe, mai avem de spus despre observațiile lui F. Kohlrausch și Grotrian (Pogg. Ann., 154, 215, 1875). Ele constituie începutul unei lungi serii de studii ale acestor oameni de știință asupra conductivității electrice a soluțiilor și a fost necesară cunoașterea densității soluțiilor și a compozițiilor acestora.1
Compoziția se exprimă în procente, iar sp. greutățile sunt corectate în toate privințele, adică în raport cu golul și cu apa la 4°, dar sunt date la temperaturi diferite, care sunt indicate la sp. greutate. Pe baza acestor date, calculăm η și s folosind metodele menționate mai sus.
P= 4,97 t = 17,3° * 4° -1,0345 n= 1,60920° s -¿p- = 1,0338
9,81 16,2 1,06993,3471,0687
15.00 16.9 1.10915.4281.0979
19,80 16,9 1,14667,6741,1452
23,86 17,5 1,17929,6371,1779

De aici, conform datelor lui Kohlrausch și Grotrian
t, găsim:
n = 2 35810
20° s-^ = 1,0419 1,06181,09011,15061,1835
Abateri de la consoane între datele lui Kremers,
Marignac și Nicolas sunt atât de semnificativi aici încât trebuie bănuit un fel de inexactitate în analiză, fără de care este imposibil de explicat, de exemplu, faptul că aici pentru n = 8 se obține numărul 1,1506, în timp ce Marignac, Nicole, Gerlach iar Bender dau 1.1526-1.1529. Pe baza acestui fapt, consider imposibil să luăm în considerare datele analizate mai jos la derivarea celor mai probabile densități. În același timp, consider că este oportun să subliniez că studiile lui Kohlrausch și Grotrian, precum și Beilstein, având alte proprietăți ale soluțiilor ca subiect, aveau nevoie de densități și compoziție doar ca date secundare și, prin urmare, dacă ar exista concluzii de încredere , pe care aș dori să-l obțin

1 O soluție puternică analizată, altele prin sinteză.

pentru a fi sigur, ele, după toate probabilitățile, nu ar fi fost făcute. Până acum, analiza datelor și alegerea celor de încredere necesită atât de multă muncă și timp, încât este mai profitabil să faci noi observații. Dar prin introducerea unor noi serii de numere, asemănătoare, parcă, observațiile aleatorii nu numai că nu dau nimic nou, ci doar încurcă căutarea realității. Până când datele nepotrivite pentru concluzie nu vor fi excluse din masa de observații printr-o evaluare critică clară, nu se poate spera să ajung la realitate, iar eu, examinând în detaliu exemplul sării comune, îmi propun să arăt exact după ce a trebuit să mă ghidez, eliminând unele și lăsând alte date. .

§ 25. Datele de mai sus arată că la concentrații medii, cei mai buni observatori sunt foarte de acord între ei; eroare posibilă de greutate ±0,0003. Dar acest lucru, după cum am văzut, nu poate fi spus despre soluțiile de rezistență scăzută și cea mai mare și, prin urmare, mă voi opri acum asupra acelor date care sunt date de alți observatori tocmai pentru astfel de concentrații, chiar dacă acestea sunt observații fragmentare.

În 1872, Puj și Keitley au raportat (J. Chem. Soc., 566-570) observațiile lor cu privire la soluțiile saturate de nat ale mai multor săruri găsite într-o plantă care transforma salitrul chilian $NaNO_3$ în KNO_3 comun. Ei au observat că prin saturarea apei la 15,6° cu sare de masă se obține o soluție care conține 36,76 NaCl la 100 [40] de apă și având o densitate de la 1,20419 la 1,20403, în medie 1,20411. Dacă apa este saturată la 100°C cu sare comună, atunci după răcire la 15,6°C se obține o soluție care conține 36,26 NaCl la 100 de apă și având o densitate medie de 1,20920 la

1 Diferența se poate datora conținutului de săruri străine sau aer și CO_2* în apa obișnuită, presupunând că sunt îndepărtate la 100°. Este mult mai probabil, însă, să existe un fenomen de suprasaturare temporară a soluției.

scopul nostru. Ele dau, presupunând că nu s-a făcut nicio corecție pentru gol:

15 6°   20°

c = 35,76 djygõ = 1,20411 η = 11,003 s-^ = 1,20040

36.26   1.2092011.1571.2054&

Prin urmare, folosind (Sec. 21) valorile lui ^, avem pentru η = 11 din primul ud dat. greutatea 1,20036, din a doua 1,20319. Dar acesta din urmă, răspunzând unei atitudini nesigure și neclare, nu merită încă o atenție specială, primul număr, deși mai mic decât al doilea, este totuși mult mai mare decât numărul Kremers 1.1994. Gerlach 15° pentru o soluție saturată dă la o densitate de 1,20433 și emite conținutul />=26,395 și, prin urmare, c = 35,86. Michel și Kraft (§ 4) dau densitatea pentru o soluție saturată la 15°

jgõ= 1,20715. Aceasta arată că întrebarea de oud. greutatea soluției saturate rămâne, până la noile definiții, nerezolvată și, prin urmare, datele pentru η = 11 trebuie considerate nestabilite cu suficientă rezistență.

În ultimul timp, Andrew (J. pr. Gh., 30, 305, 1884) a investigat din nou soluții saturate de sare comună. Derivarea medie a definițiilor sale este dată mai jos; dar eu. Nu consider necesar să mă opresc asupra ei, cu atât mai mult cu cât studiul fenomenelor de saturație nu este inclus în subiectul acestui studiu,1 à și pentru motivul că în definiția ud. greutate, nu am găsit indicații suficient de complete ale condițiilor experimentului. Din datele lui Andree rezultă însă că la 20° soluția saturată conținea 26,37% sare (n = 11,02, ti = 9,07, c = 35,83) și avea sp. greutate la 20°

■^• = 1,2003, iar după Gerlach la 15° p = 26,395, iar b.p. greutatea acestei soluții, saturată la 15°, la

1 Merită, desigur, mai multă atenție pentru teoria soluțiilor.

= 1,2012, care este destul de departe de cel dat de Andrey și, prin urmare, numerele sale nu elimină contradicțiile.

Temperatura de saturație t°   Spec. greutate la (Andrew) La 58,51 ore de apă sărată Temperatura de saturație i ° sp. greutate la (Andrew) La 58,51 ore de apă sărată

15°   1.20251163.6250°1.18753159.56

20   1.20034163.32601.18333157.88

30   1.19602162.39701.17918155.98

40   1.19176161.09801.17506153.98

Favre și Walson (S. g., 77, 802 și 907, 1873) au făcut o serie de definiții pentru soluțiile de sare compuse din 1000 g de apă și un echivalent gram de săruri. Deci, pentru o soluție care conține 58,5 g de NaCl la 1000 g de apă, acestea dau o densitate de 1,0396. Temperatura nu este indicată, dar deoarece pentru alte cloruri metalice este dată la 15 °, se poate presupune că se referă și la această densitate. Presupunând în continuare (din nou nu există nicio indicație) că nu a fost făcută nicio corecție pentru cântărirea în aer, obținem b.p. greutate 20°

la -40 - = 1,0373 și l = 1,800, de unde la n = 2 obținem s 20 °

-£θ- = 1,0415. Acest număr, fiind mai mic decât cifrele lui Kremers, Gerlach, Marignac, Thomsen, Nicolas și Bender, este tot mai mare decât numărul dat de Schiff și, prin urmare, nu adaugă nimic la clarificarea

îndoielilor cu privire la soluțiile slabe de clorură de sodiu, mai ales că condiţiile experimentului nu sunt suficient indicate.

Ostwald, acum profesor la Institutul Politehnic din Riga (Pogg. Ann., Ergănzungsband VIII, 154, 1876), descrie că are o soluție de hidroxid de sodiu cu compoziția Na2O-f-102.5H2O. Conform formulei, 1000 de volume sau 1040,51 g din această soluție au conținut atât de mult sodiu metalic încât din ea se obțin 63,872 g de NaCl. Ostwald a preparat apoi o soluție de HC1 care a saturat exact un volum egal din soluția de hidroxid de sodiu menționată și a avut o densitate de 1,01653. Prin urmare, 1000 de volume de acid clorhidric au cântărit 1016,53 g și, după amestecarea în volume egale, s-au obținut 2057,04 g soluție de clorură de sodiu,

conţinând, evident, aceeaşi cantitate de sodiu ca şi în hidroxidul de sodiu luat, adică 63,872 g de NaCI, şi de aceea compoziţia soluţiei rezultate a fost NaCI 101,4H2O, şi sp. greutatea soluției, conform definiției -20 °
diviziunea Ostwald, a fost la ^3= 1,01931, ceea ce dă, presupunând că
20 °
nu a existat nicio corecție pentru cântărirea în aer, s 1,01752, la η = ^^ = 0,986. Aceste numere dau s 1,017 8 pentru n = i. Acest ud. greutatea este atât de mai mică decât cea a lui Marignac, Thomsen, Nicolas și chiar Schiff, încât în definițiile complexe ale lui Ostwald trebuie să presupunem undeva o eroare destul de considerabilă sau o puritate incompletă a sodei caustice. Chiar și presupunând, așa cum pare pentru prima dată, că compoziția soluției rezultate a fost NaCl
102,5H2O,
20°
obținem, la n = 1 5-^ = 1,0181, ritm încă prea scăzut. greutate.

Continuând studiile sale chimice volumetrice în 1877, Ostwald (J. pr. Ch., 16, 385) dă volumul unei părți în greutate a soluției de NaCl, sau J- = 0,979553 sau d 1,02087, când 1000 g de soluție conține jumătate. o particulă sau 29,25 g NaCl. Această compoziție corespunde η = 0,933, iar sp. greutate corectată 20°
deja la vid, dă s = 1,0191 și, prin urmare, pentru n = 1 această observație Ostwald dă numărul s -^- = 1,0206, deja apropiat de datele altor observatori cei mai buni și, prin urmare, îl vom lua în considerare la derivare.

Același Ostwald în 1878 a investigat din nou modificările volumetrice corespunzătoare saturației acizilor cu alcalii (J. pr. Ch., 18, 328). Soluția de hidroxid de sodiu conținea o particulă gram în 1000 g de soluție, adică 4°/0 NaOH, și avea d-|^- = -0 950632 = 1,04533. Soluția de HC1 conținea, de asemenea, o particulă gram la 1000 g sau 20° 1
3,65 ° / 0, iar densitatea sa a fost la \u003d θ 932495 - 1,01791
"Pentru a satura 100 g de soluție de hidroxid de sodiu, evident, 100 g

soluție de acid clorhidric și s-a obținut o soluție care conține 2,925°/0 NaCl, n= 0,933 și densitatea la -^x~= q 979137 = 1-02131 20°
20°
sau $ -¿£-=1,01954. Prin urmare, pentru n = l s-^- =1,0210. În medie
20°

din ultimele două definiții ale lui Ostwald dă t-ξθ-=2,0205 pentru n = 1, ceea ce este aproape identic cu datele lui Marignac și Nicolas.
Din observații de încredere asupra soluțiilor slabe de sare de masă, rămâne să spunem mai multe despre datele lui Rostti1, care sunt:
p= 0,5   12346
0°
Λθ^-= 1,003925   1,0076341,0153661,0235301,0306691,045975
Probabil că autorul a făcut deja o corecție pentru cântărirea în aer și, prin urmare, facem mai întâi o traducere pentru atitudinea față de apă la
cea mai mare densitate, iar compoziția   este exprimată în numărul de acțiuni n NaCl
la 100 H2 *O:
n= 0,155   0,3110,6280,9521,2821,964
0° 5 40-= 1.00380   1.007501.015241.023401.030541.04584
n -   39 440.740.940.441.842.7
Pentru ud. ponderi dăm doar cinci cifre, deoarece în a cincea, probabil, există deja o eroare, iar valorile ultimei ^ linii sunt primite, numărând bătăile. greutatea apei la 0° 5=0,99987. Cifrele date conțin unele nereguli, care sunt rezolvate presupunând că
—?— = 39,5 +1,6η.   (A)
Calcularea după această formulă bate. greutate, obținem cea mai mare abatere pentru η = 0,952, deoarece valoarea calculată din (a) *
1 Dintr-o întâmplare specială, numerele date nu sunt luate de mine direct din original
ginala, asa cum fac peste tot, unde nu indic in mod specific, ci de la G mel in -
Kg au t, Handbuch der anorganischen Chemie, 1, (1), 426, 1877.

ion = 1,02309, în timp ce valoarea observată este 1,02340. Totuși, și aici, diferența depășește ușor eroarea obișnuită posibilă de ±0,0003. Pentru valorile extreme ale lui n, abaterile sunt neglijabile. Astfel, pentru n = 1,964, formula (a) dă s = 1,04597, astfel încât diferența față de oNm nu este mai mare de 0,00013. Pentru η = 0,155, formula dă s = 1,00377, adică se abate de la observație cu doar 0,00003. Prin urmare, ecuația (a) poate fi considerată o expresie a datelor Rosetti pentru 0°. Din formula (a) rezultă că:
d = 0,5   12
0°
s-^-== 1,01228   1,024221,04671
Acum trebuie să aflăm schimbarea în ud. greutăți în tranziția de la 0 la 20° pentru valorile date ale și. Dar aici efectul temperaturii este semnificativ, iar valorile lui k se modifică rapid atât cu Z, cât și cu c/z și, prin urmare, trebuie făcut un calcul special. Pentru el, vom folosi datele lui Rosetti însuși, care a arătat că pentru concentrațiile de mai sus, adică pentru:
n= 0,155   0,3110,6280,9521,2821,964
t1 = ±3,00°   ±1,77°—0,50°—3,24°—5,63°—11,04°
unde este temperatura cu cea mai mare densitate. Deoarece la n = 0, adică pentru apă, ^ = 4,0°, atunci
<1 - 4
- — —6,45 —7,17—7,29—7,60—7,51—7,67
P
Aceste numere sunt exprimate destul de bine prin egalitate

^ = -6,9-0,4p.   (b)
Valorile calculate sunt foarte apropiate de cele reale, chiar și la n = 0,55, deoarece (b) dă ^ = +2,92, în loc de -|-3,0, iar pentru n = 1,964 rezultă conform (b) rx = -11,10°, iar observația dă - 11,04°. În consecință, ecuația (b) dă acele temperaturi * corespunzătoare și la care determinantul de dilatare = 0, deoarece la k = 0 densitatea va fi cea mai mare, deoarece derivata'

din expresia pentru densitate în r sau la cea mai mare densitate = 0, și deoarece această derivată \u003d -SQk, atunci λ \u003d 0. De aici aflăm că A \u003d 0 pentru
n= 0,5   1
la t1 = +0,45°   -3,30°
Acum avem pentru n = 2 (§20):
t = -11,04°   0°
10000Æ=   01,42
2
-11,40°
20°
2,95
10000Æ = 1,42 ψ 0,1071Z—0,001532r2.
ds
Și știm că -^- = -kSQ1 și 50 pentru n = 2 este 1,04671,
prin urmare, substituind și integrând, obținem:
5—1 04671 (1 —   + ° 05355*2 0,0005SHZ \
10000
20°
Acea-
aproape de datele lui Nicolas, avem pentru n = 1:
Prin urmare, la r = 20°, valoarea s-¿θ-= 1,04192. Acest număr este identic cu datele lui Kremers-Bender și Marignac. Exact
4°
Și
la fel
r = -3,3°
10000Λ=   0
0°
0,57
20°
2.50
De unde 10000Λ = 0,57 + 0,162g - 0,00328g2,
cu l mwÍa o.57r + 0.08Ü2 - 0.00109¿3 o -1.02422^1 10000
20°
Și, prin urmare, pentru /r = 1 la t = 20°, valoarea lui s este - 1,02064.
Datele lui Marignac (§ 19) pentru u = 200 sau u = 0,5 dau direct diferența dintre bătăi. greutăți la 0 și 20° = 0,00246 și, prin urmare, conform datelor lui Rostti, la n = 0,5 s = 1,01228—0,00246 = 1,00982. Numerele

Nicolas și Marignac sunt foarte aproape de asta. Deci, datele lui Rosetti se rezumă la următoarea concluzie:

n =   0,512
20° 4° —   1.009S1.02061.0419
str   43.4844.8445.87
Asa de
§ 26. Acum că ne-am familiarizat cu cele mai importante date pentru soluțiile de sare comune și am făcut posibilă compararea acestora, putem începe să obținem medii din numerele colectate. În primul rând, să comparăm împreună observațiile considerate, l   i20°
orice satisfăcător,1 referindu-se la greutatea specifică și exprimând compoziția prin formula nNaCl-|-H2O:

η = 0,51246810И	
Kremere	——1.04191.08161.1186——1.1994
Beilipteină. .	1.00911.0186——————
Schiff	—1.01981.03991.08081.1196——1.1988
Gerlach	——1.0421——1.15291.1846—
Marignac	1.00971.02071.04231.0821—1.1529——
Thomsen	1.01011.02151.0426———1.1844—
Nicole	1.00971.02081.04211.0822—1.1526——
Bender	——1.04221.08211.11891.15251.1856—
Page și Kate Lay	———————1.2004
Ostwald	—1.0208——————
Rosetti	1.00981.02061.0419—————

Acele dintre observațiile care, judecând după cele de mai sus, se dovedesc a fi fie insuficient descrise cu acuratețe, fie în general nu foarte fiabile, sunt tipărite într-un font special [41] și nu sunt acceptate în continuare pentru derivare. Acestea includ numerele Beilptein, care sunt mai mici decât toate celelalte, numerele Thomsen, care sunt mai mari decât celelalte până la η = 2, și numerele Schiff pentru n mai mic, deoarece în general greșesc și în majoritatea cazurilor sunt mai mici decât ceilalti. Din restul

1 Cu toate acestea, nu oferim date precum von Naumann sau Kohlrausch și Grotrian, sau Michel și Kraft etc., deoarece există o mulțime de observațiile sunt, fără îndoială, de o calitate mai bună.

sate, în general de acord între ele, luăm media, care este scopul cercetării noastre. Este legitim să luăm media din observații precum cele de mai sus, nu numai pentru că nu există criterii speciale de preferință a unor numere față de altele, nu doar pentru că contradicțiile rareori depășesc limita posibilelor erori ale observațiilor exacte (și încă nu există normal cele), dar și pentru că în În medie, trăsăturile observatorilor individuali sunt netezite1 și, de asemenea, pentru că scopul obținerii acestor medii este de a le procesa în continuare, ceea ce ar trebui să netezi în cele din urmă inexactitățile individuale ale observațiilor individuale. Aceste medii sunt:

	20	20
L	8 4·s—s0ηs —s—s.	
0.5	1.009743.8661.118849.79	
1	1.020744.6481.152751.81	
2	1.042145.66101.185153.53	
4	1.082047.79И1.199554.72	

§ 27. Acest rezultat mediu al celor mai bune observații făcute până acum pentru soluțiile de sare obișnuită conține totuși încă o eroare de greutate specifică. Probabil că nu depășește ±0,0002 în medie, dar este

foarte diferită pentru numerele individuale, de exemplu, pentru n = 10 și 11 este, desigur, mai mare decât pentru n = i sau 2. Din acest motiv, metoda de cel puțin pătratele, bazate pe presupunerea că erorile probabile ale tuturor datelor experimentale sunt aceleași, este de puțin folos aici. Între timp, dacă am putea găsi o expresie generală pentru toate numerele în limita erorilor probabile de observație, atunci ar fi posibil să netezim abaterile de la realitate care încă apar în Numerele medii. Este ușor de arătat că expresia parabolică poate furniza acest rezultat numai pentru o putere semnificativă a lui n. Pentru aceasta, luăm ponderile duble pentru distanțe egale n și scriem diferențele corespunzătoare Δη Δ2,. .. Dacă, de exemplu, a doua diferență ar fi aceeași în limită

1 Astfel, numerele Kremers sunt mai mici decât numerele Marignac.

erorile posibile sunt ±0,0002, atunci a doua putere a lui n ar fi suficientă pentru dependența lui s de u, iar Δ2 ar fi aproape constant. Comparația atașată arată că acest lucru nu se realizează nici măcar la Δ3.

n = 02 4 6 810
s = 0,9983 1,0421 1,0820 1,1188
1,15271,1851
10000 Δ1 = 438 10000 δ2 = -39399-31368-29339-15324
10000 Δ3 = 8 2 14

Prin urmare, doar o parabolă de ordinul al treilea
poate satisface limita acurateței observaționale. O concluzie asemănătoare am tras și eu pentru soluțiile alcoolice. Dacă în loc de s luăm -, adică volume corespunzătoare greutății unității, τσ obținem același rezultat. Același lucru se aplică volumelor specifice, adică private din greutatea corespunzătoare formulei, pe bătăi. greutate;1

1 Volume specifice - esența:
n= 0 246810
R
-= 1803,1 1839,51879,61922,61967,42014,0
Δ1== 36.440.143.044.844.6

Aceste prime diferențe corespund volumului a două particule de sare în soluție, dacă luăm în considerare volumul de apă nemodificat. Observăm un fapt recurent, pentru soluțiile slabe, aproximarea volumului unei particule de sare dizolvată la volumul unei particule de apă dizolvată. Aceste prime diferențe din tabelul nostru corespund volumului a două particule de sare și, prin urmare, când
p 13579
volum de NaCl în soluție 18,2 20,1 21,5 22,4 23,3
Volumul unei particule de apă este de 18,03, iar al sării (având în vedere greutatea specifică de 2,16) 27,1. În consecință, volumul de sare din soluție crește cu concentrația de la volumul unei particule de apă la volumul unei singure sare. Privind acest lucru, se naște involuntar o ipoteză despre natura soluțiilor, dar ne abținem de la ea, considerând că este cel mai important să colectăm și să procesăm inițial materialul factual. Doar din totalitatea ei”), după părerea mea, se poate exprima

Pe baza acestui lucru, este evident că expresiile parabolice nu sunt simple și, prin urmare, nu voi aplica aceste expresii pentru a calcula setul de date obținute pentru soluții. Problema este mai simplă atunci când presupunem o dependență hiperbolică a lui s de m, iar asimptota este greutatea apei $0:
- aproximativ 1 100
5 - ®o-G-At + V. 100'
deoarece la t = cu ud. greutatea devine = $0. Este evident că o altă asimptotă, dacă A și B sunt pozitive, îi va corespunde negativului m, și anume, cea la care Am 4-100B = 0.
Dacă în loc de m înlocuim n, expresia politică va lua forma: o asimptotă [corespunde cu n = oo, adică ud. greutate; dizolvat în egalitatea n = , apoi hiperbo-
$ = „Această hiperbolă are
și are ordonată $ = $0 -g-,
apa din corp și o altă asimptotă
din nou corespunde unei astfel de valori negative a lui n (dacă A și B sunt pozitive), ceea ce este imposibil în realitate, pentru care A Bn - 0. Pentru sare comună ne vom testa aplicabilitatea expresiei hiperbolice și apoi ne vom opri la
semnificația sa în istoria și teoria subiectului.
§ 28. Pentru testare, cel mai convenabil este reprezentarea expresiei hiperbolice în formă
P
S-SQ
A-\-Bp,
'v Despre
deoarece valorile ------ sunt găsite din experiență: sunt date în
S sq
ultima coloană a tabelului precedent (§ 26), trebuie,
dezvoltarea oricărei ipoteze de încredere despre soluții, a cărei natură nu poate fi înțeleasă cu acele idei statice care încă domină în chimie; aici este nevoie de o ipoteză dinamică, similară cu cea aplicată pentru gaze, pentru că un corp dizolvat este la fel de dispersat într-un solvent precum este un gaz în spațiu, iar pentru a înțelege difuzia și saturația - cele două calități principale ale dizolvării - nu se poate evita. ipoteza mișcării într-o masă aparent în repaus, este necesar să recunoaștem un echilibru mobil în care este acceptată numai statica.

dacă expresia hiperbolică este adevărată, reprezintă o linie dreaptă. Pentru claritate, în § 21 este dată o diagramă în care abscisele sunt n % și ordonatele sunt ---. Puncte medii de date
5 - 0 USD
într-adevăr, ele sunt situate aproape în linie dreaptă, iar acum rămâne de convins dacă este suficient, în limitele exactității experienței, să te mulțumești cu o linie dreaptă. Pentru a găsi constantele A și B, din nou, metoda celor mai mici pătrate nu ar trebui să fie utilizată, deoarece s în sine nu sunt determinate cu aceeași precizie și, prin urmare, valorile - - - pentru n diferit nu vor să fie determinate la fel de exact:
S-Sq
pentru n mic și aproape de saturație (n =; h) cu o precizie mai mică decât pentru valorile medii. Mai mult, dacă la n = 1 creștem ud.

greutate cu 4-0,003, atunci pentru 777^ în loc de 44,64 obținem 44,05, iar dacă la n = 10 bate și. creștem greutatea cu 4 "θ θθθ3, apoi în loc de 53,53 obținem 53,36, adică în primul caz modificarea = 0,59, iar în al doilea doar 0,17. Prin urmare, pentru a obține cele mai probabile A și B, procedez astfel Două date extreme, pentru yi = 0,5 și n = 11 sunt complet excluse ca fiind nesigure; celelalte șase definiții - - - din tabelul anterior (§ 26) sunt împărțite în două părți, câte trei în fiecare, iar pentru fiecare parte media valoarea lui n şi se găsesc mediile. Evident, dacă

. 0 USD

o expresie simplă este adevărată, recepția va fi adevărată în principiu. Deci, a primit:

n = 2,333 8

n - - = 46,03 51,71 S - mp

Aceste numere satisfac egalitatea

—= 43,69 + 1,002 ha.

5 0 USD

Obținem cea mai mare abatere de la experiență pentru n = 10, deoarece atunci după formula s = 1,1845, iar media obținută din datele lui Bender și Gerlach = 1,1851, dar dacă luăm media din definiție

ny Gerlach și Thomsen, atunci se va dovedi exact 1.1845. Conform aceleiași formule pentru n=8, se calculează bătăile. ponderea este 1,1530, care, după toate probabilitățile, este mai mare decât cea reală, deoarece toți observatorii au primit un număr mai mic și este foarte puțin probabil ca toți să fi făcut o eroare într-o singură direcție. Dată pentru η = 10 a crescut producția pentru toți m aproape de acesta și, prin urmare, văzând că este mare (adică, numărul Bender pentru η = 10 este exclus), am pus 1,1845 (Thomsen, Gerlach) în locul său, și apoi obținem datele de bază pentru

n = 2,333 8

Π - = 46,03 51,77,τѵ

----— = 43;666 ψ 1,013/U

S-Deci

η Beat. greutate dupa experientaUd. greutate. conform formulei Diferența [4Z] 10000 pUd. greutate dupa experientaUd. greutate conform formulei Diferența 10000

0.5 1.00971.0096+161.11881.11880

1 1.02071.0207081.15271.1528—1

2 1.04211.04210101.18451.1842+3

4 1.08201.0821-1I1.19951.1990+5

Pentru toate datele, cu excepția ultimelor două, formula oferă bătăi. greutăți care corespund cel mai bine cu media. Doar pentru n = 10 și η = 11 am obținut diferențe destul de semnificative. Pentru η = 11 numărul rezultat este, totuși, în limita numerelor derivate din definițiile lui Page și Keithley, Schiff și Kremers, dar pentru η = 10 numărul obținut este mai mic decât cel al lui Gerlach, Thomsen și Bender. Cu toate acestea, dacă din definițiile lui Kremers (§ 21) calculați bătăile. ponderea pentru n = 10, atunci se obține 1,1842 și, prin urmare, este imposibil, din cauza numerelor destul de contradictorii pentru η = 10, să negați aplicabilitatea egalității găsite la expresia realității. În orice caz, numerele obținute din această egalitate nu sunt mai rele și probabil mai bune decât datele experimentale individuale și medii directe, în special pentru toate n

mai puțin de 10 și mai mult de 1. În plus, toate numerele Marignac și Nicolas se dovedesc a fi așa. aproape de concluzia că diferența nu este nicăieri nu depășește eroarea posibilă de +0,0002 în b.p. greutate,

iar numerele celor dintâi pot fi deosebit de de încredere prin metodele sale de observare; numerele celui de-al doilea sunt media mai multor observații.

Prin urmare, deși nu există observații noi, mai bune, care să nu ridice îndoieli, mai ales atâta timp cât datele pentru concentrații foarte mici și pentru cele mai puternice soluții nu au fost stabilite cu pozitivitate, dependența sp. ponderea asupra compoziției soluțiilor de NaCl, în limitele preciziei observațiilor existente, poate fi exprimată prin egalitate hiperbolică. Dar întrebarea este: care este sensul unei astfel de forme de exprimare a dependenței de bătăi. greutate asupra compoziției și poate fi considerată o astfel de formă ca satisfacând totalitatea datelor cunoscute pentru alte soluții? Vom lua în considerare câteva dintre aceste întrebări în capitolele următoare, iar acum vom acorda atenție doar unor aspecte ale subiectului legate de formulele hiperbolice.

În primul rând, trebuie menționat că dependența hiperbolică poate fi descoperită clar (dacă corespunde realității) în orice mod de exprimare a compoziției. De exemplu, dacă exprimăm compoziția prin formula NaCl-|-mH2O, atunci dacă –-– =
S-
- A -\- Bn, obținem:
= 0,01Lt4-V, S - s0   1
100 aproximativ
deoarece n = -. Aceasta înseamnă că, indiferent dacă exprimăm compoziția la o anumită cantitate constantă de apă sau la o cantitate constantă de substanță dizolvată (pin sau altul), expresia hiperbolică se va aplica în continuare. Aceeași expresie hiperbolică se obține la exprimarea compoziției ca procent, deoarece n =
(§ 14). Deci, dacă pentru soluțiile de sare obișnuită compoziția este exprimată în procente, atunci din (I) rezultă:
43666 - (zet? = 141-91 -0.W,

unde 30,77 = greutatea a 100 H2O sau 1800 împărțită la greutatea parțială a NaGl = 58,5. Aceeași relație poate fi exprimată prin egalitate
5-7^=I4Ш + a <s - *o) = 0-007047 +0,00286 (s - s0).
De aici găsim procentul de bătăi. greutate:
p = _____g,
d 0,007047 + 0,00286 (s – s0) 1
ceea ce trebuie să știi în practică. Într-un cuvânt, cu diverse moduri de exprimare a compoziției, apare clar dependența hiperbolică, nu există complicații, care, de exemplu, s-ar obține dacă dependența ar fi exprimată parabolic.

Comoditatea geometrică a formulei hiperbolice se vede și în faptul că, dacă corespunde unei substanțe anhidre, atunci va corespunde și oricărei combinații a acesteia cu apa, adică va corespunde și amestecurilor de apă cu o soluție specifică. Să explicăm acest lucru cu

un exemplu din soluții de sare. Pentru a face acest lucru, descriem compoziția soluțiilor de NaCl - | - nH2O, apoi, după cum am văzut:

—— = 0,43666/p +1,013.

Să luăm acum rezultatul soluțiilor NaC110H2O și să exprimăm compoziția soluțiilor NaG110H2O + Este evident că m1 = m -10 și, prin urmare, sp. greutăţile soluţiilor vor corespunde expresiei

—i— = 0,43666 (m!+10) +1,013 = 0,43666^ + 5,380.

S-Sq

Prin urmare, dacă o expresie hiperbolică se aplică unui compus apos, se aplică și unui compus anhidru și invers. Acest lucru face posibilă testarea aplicabilității sale la amestecuri de alcool tare cu apă conform cercetărilor lui Gilpin și Blagden.1 Ud. greutăți raportate la apă la 60°F, alcool de pornire

1 Numerele apar în Philosophica] Transactions (82, 1792) și în retipărire (99, 263, 1809). Ele sunt și în eseul meu „Despre combinația alcoolului cu apă” pp. și [p. 26. prezent ed.].

avea ud. greutate 0,8250 la |^°F. Când au fost luate tg de apă la 100 de părți în greutate din acest alcool, atunci am primit . 60 off următoarele densități a la -θθ-υΦ.

t' = 0255075100

di = 0,82500 0,869180,897070,916220,93002

În primul rând, corectăm aceste densități pentru greutatea în aer:

d = 0,82521
0,85934
0,89719
0,91632
0,93010

Apoi observăm că ¿0 = 1 și, prin urmare, obținem:

1-5.721 7.6539.72711.95014.306

corespunzătoare sunt:

1.932 2.0742.2232.356

Ele ar fi constante dacă 1 1 ar fi exprimat și aici. o funcție liniară, adică dacă dependența hiperbolică ar fi valabilă și aici. Dar aici amestecurile cu apă sunt mai ușoare decât apa și, prin urmare, s - $0 sau d - 1 sunt negative; Să luăm, așadar, un alt caz din aceleași lucrări ale lui Gilpin, când masa apei este constantă și egală cu 100 și i se adaugă o cantitate variabilă de alcool normal:

n' = 025 5075100

di = 1,00000 0,97409 0,958040,942960,93002

d =1,00000 0,97412 0,958090,943030,93010

1 1 -d - -38,64 23,8617,5614,31

Diferențe: ■14,78-6,30-3,25

η' 38,64 47,7252,6857,24

25(1-d)

Diferențe: 9.084.964.56

Aici din nou nu există nicio diferență constantă; deci la conexiunea pentru amestecarea alcoolului cu apa nu este aplicabila expresia hiperbolica

cu suficientă precizie.1 Vom vedea în capitolul următor că aceeași concluzie trebuie făcută în ceea ce privește compușii acidului sulfuric cu apa. Prin urmare, nu există niciun motiv să căutăm o lege generală și exactă pentru soluțiile în exprimarea hiperbolic. Aceasta nu este altceva decât o expresie aproximativă sau empirică a particularităților, care face posibilă interpolarea datelor experimentale și, în plus, doar cu solubilitate limitată, precum cea a NaCl.
Pentru soluțiile de sare obișnuită, expresia hiperbolică se dovedește a fi satisfăcătoare - în limitele acurateței observațiilor - poate doar din două motive: în primul rând, pentru că solubilitatea nu este mare, n nu depășește 11 și, în al doilea rând, pentru că acuratețea observațiilor aproape de n = 0 și de la n = 10 la n = 11 este mică, adică abaterile de la observații pot fi explicate prin inexactitatea observațiilor în sine. Astfel, deși folosesc formula hiperbolică pentru a exprima dependența compoziției soluțiilor de NaCl și a altor corpuri de sp. greutate, dar până acum nu- i atașez nici un alt sens, cu excepția primei aproximări a realității care este convenabilă pentru calcul.
Cu toate acestea, să ne oprim asupra analizei dependenței hiperbolice, nu numai pentru că satisface într-o măsură suficientă soluțiile comune de sare, ci și pentru că este aplicabilă în multe alte cazuri de solubilitate limitată și aceste cazuri, în starea actuală a lucrurilor, o exprimă într-o perfecțiune suficientă și, prin urmare, poate servi, dacă nu general
1 Acest lucru îmi era cunoscut în 1865, când am descris cercetările mele „Despre combinația alcoolului cu apă”. Dacă printr-o. înseamnă procentul de apă și prin 0 dolari bătăi. greutatea alcoolului anhidru, atunci aplicabilitatea expresiei hiperbolice poate fi testată prin expresia: s -   = Ή- Cunoscând,
că la 15° (referitor la apa la 4°) $0 = 0,79368, când a = 0, și pe lângă faptul că pentru apă (a = 100) s = 0,99915 și pentru a = 50%, s = 0,9179, avem obțineți A = 318,3, B = 1,684. Prin urmare, constatăm că la a = 20 și 80% s = 0,8505 și 0,9703 în loc de 0,8480 și 0,9708 obținute din experiență. Diferența dintre experiență și calcul ajunge aici la 0,0025, valoare care, fără îndoială, depășește de multe ori eventualele erori în definiții, așa cum vom vedea într-unul din capitolele următoare, descriind soluțiile alcoolice.

legea, apoi prima aproximare a acesteia din partea apei sau a solvenților în general.1
§ 29. Esenţa fenomenelor de schimbare a bătăilor. greutatea observată în timpul dizolvării se reduce la influența a trei argumente: 1) densitatea solventului $ 0 (apă), 2) densitatea corpului dizolvat (sare) și 3) interacțiunea chimică a acestora și, prin urmare, dacă primele două valori, la o temperatură dată, sunt constante, apoi, chiar presupunând că măsura interacțiunii, cu o compoziție variabilă, este constantă, cu toate acestea, cel mai mic număr de constante pentru exprimarea dependenței s oG a compoziției va fi de trei, și anume: 1) $ 0, 2) sau densitatea corpului dizolvat și 3) exprimată într-un fel influența interacțiunii chimice. Expresia hiperbolică pentru 100H2 3O ψ și anume - - - \u003d A   Vp și conține cel puțin

gât numărul posibil de constante. Prima este s0 densitatea solventului. Al doilea se găsește, considerând n infinit, deoarece 1 atunci compoziția va exprima corpul dizolvat. Apoi =
Adică, conform B se determină Deci, judecând după (I), pentru soluții de sare de masă la 20 ° B \u003d 1,013, prin urmare, în ele densitatea sării de masă, în formă lichidă \u003d 0,99831,9855,2 Densitatea de sare solidă de masă, conform multor date, este egal cu 2,16/*

1 Din numerele notei precedente, este evident că aplicabilitatea formulei este mai bună în direcția apei decât în direcția alcoolului anhidru.

2 Presupunând această densitate a NaCl în soluție, avem volumul specific al particulei = 29,5 și cunoscând volumele specifice ale soluțiilor, găsim compresia la 100 de volume ale soluției care apare; it = 1,2% la n = 2; it = 2,2% la n = 4; la n = 6, 8, 10 devine 2,9, 3,6, 4,1%. Adică compresia crește odată cu concentrarea, dar nu atinge valoarea maximă la saturație. Același lucru se vede când se ia sare solidă. Kremere a arătat clar acest lucru pentru multe săruri.

3 Micile diferențe în densitățile unor corpuri precum NaCl, observate de mult în experimente, sunt probabil dependente de presiunile moleculare la care are loc separarea. Mai întâi Kremere și apoi Nicole susțin că densitatea se modifică odată cu temperatura la care are loc cristalizarea din soluție. De exemplu, conform lui Nicol, NaCl, fiind eliberat la

și deci concluzia derivată din densitățile soluțiilor de NaCl nu contrazice realitatea, întrucât în formă lichidă NaCl va avea o sp mai mică. greutate decât solidă. Deci, a doua constantă B este în dependență directă și simplă de densitatea corpului dizolvat. A treia constantă A ar trebui să servească drept exponent al chimiei care există între apă și sare dizolvată în ea. Pentru a vedea acest lucru mai clar, trebuie să găsim valoarea derivatei lui s față de n la n = 0, deoarece atunci masa de sare nu își va exercita influența, iar chimia care acționează între IOOH și NaCl va apărea în stare pură. formă. Din moment ce _|^gn2' atunci
n = 0 această derivată = Prin urmare, între și expresia pentru chimia lui IONYO pe nNaCI, trebuie să existe o dependență care să nu introducă noi constante; cu alte cuvinte: interacțiunea dintre apă și sarea de masă la diferite cantități relative este constantă (exprimată în L), în măsura în care se poate judeca din bătăi. greutățile soluțiilor, t. toate cotele de NaCl sunt în egală măsură legate chimic de 100H2O. Această concluzie găsește o confirmare specială în legătură cu soluțiile comune de sare. Grassi (App. chim, phys., 3 ser., 37, 437, 1851) a determinat compresibilitatea apei și a două soluții de sare la temperaturi diferite.* 1

temperatura obișnuită, are = 2,1617, iar la 108 ° alocat 2,1549. Nicol a arătat că pentru KNO3 o scădere a densității se remarcă și odată cu creșterea temperaturii, iar pentru Na2SO4 o creștere și crede că aceste relații sunt legate de modificarea temperaturii în solubilitate, deoarece pentru primele două săruri densitatea crește cu temperatura, și pentru acesta din urmă începând de la 35 ° (când solubilitatea începe să scadă), scade. Aceste fapte merită atenție și verificare, dar le atingem aici pentru totdeauna.

1 El a făcut cunoscut că coeficientul de compresibilitate pentru toate celelalte lichide (inclusiv soluții) crește odată cu încălzirea, doar pentru apă scade de la 0 la 53°. Acum se știe că apoi crește. Apropierea acestei temperaturi, la care compresibilitatea apei atinge cea mai mică valoare, de temperatura caracteristică multor soluții, provine probabil din dependența lor reciprocă.

Coeficientul de compresibilitate p, sau modificarea unui volum de la presiunea unei atmosfere (aproximativ 18 °), conform măsurătorii lui Grassi, este de 0,0000462 pentru apă, 0,0000321 pentru o soluție care conține 15,32% NaCl și 0,0000257 pentru 24% NaCl. Pentru 20°, aceste valori se schimbă puțin și, prin urmare, nu departe de observație, putem lua compresibilitatea soluțiilor de NaCl la 20°: la n = 5 (p = 13,98) μ = 0,000033 și la u = 10 (p = 24,5) μ = 0,000026. Compresia care se produce în timpul dizolvării sării de masă va fi determinată din faptul că ud. Greutatea NaCl = 2,16, deci volum specific = 27,1. Volumul specific al soluției la η = 5 este 1901,2, la n=10 este 2014,0. Volumul este 100H2θ = 1803,1· Prin urmare, pentru un volum al soluției rezultate, compresia va fi 0,0196 la n = 5 și 0,0298 la η = 10. Dacă această compresie este împărțită la factorul de compresibilitate p, atunci obținem presiunea în atmosfere corespunzătoare formării soluției. Aceasta, desigur, nu va fi o valoare direct, ci strâns dependentă de dorința cu care sarea și apa intră în combinație reciprocă, formând o soluție. Pentru n \u003d 5 se dovedește \u003d 594 de atmosfere
sfere. Pentru n \u003d 10, se obțin 1146 de atmosfere. Prin urmare, pentru fiecare particulă de NaCl care se dizolvă în 100 H2O, în primul caz sunt 119, iar în al doilea 115 atmosfere, sau cifrele sunt aproape aceleași, ceea ce arată egalitatea forțelor care acționează între apă și sare atunci când un pe o anumită masă de apă este dizolvată o cantitate diferită de sare. Aceeași constanță a forței chimice de dizolvare este derivată din aplicabilitatea formulei hiperbolice la exprimarea densității soluțiilor. Dar la fel cum formula hiperbolică nu poate fi aplicată tuturor soluțiilor, la fel compresibilitatea nu dă aceeași presiune pentru o variabilă n pentru toate soluțiile. Un exemplu este acidul sulfuric. Și se poate crede că acolo unde una este aplicabilă, cealaltă este și adevărată, adică ambele proprietăți sunt interconectate. Nu este formula hiperbolică aplicabilă soluțiilor de NaCl, deoarece puterea chimiei aici este proporțională cu masa sării?

Pentru a elucida în continuare aceste relații, luați în considerare modul în care A și B se schimbă cu temperatura: pentru că atunci atât chimia, cât și densitatea trebuie să se schimbe, ceea ce ar trebui exprimat prin modificări în A și B. În acest scop, trebuie să cunoaștem sp. greutăți la diferite temperaturi și știm deja modificarea în k și v (§ 20) 20°
cu temperatura, si de aceea gasim dupa batai. greutatea la exprimată prin (I) (§ 28), bătăi. greutate la diferite temperaturi.

	r=o°20°40°60°80°100°
n = 0	0,99990,99830,99240,98330,97190,9585
2	1.04671.04211.03461.02501.01391.0008
4	1.08861.08211.07351.06321.05131.0383

6 1.12691.11881.10941.09861.08671.0737
8 1.16181.15281.14281.13171.11971.1066
10 1.19381.18421.17461.16481.15501.1451
A = 40.5643.67.45.5846.5146.5?46.5?
B = 1,1051,0130,9400,8850,91?0,87?
1 0.02470.02290.02190.02150.02150.0215
1 USD = 1.9051.9862.0562.1132.0712.107

Numerele acestui tabel, alcătuind o concluzie directă a experienței în raport cu bătăile. greutățile la temperaturi diferite, reprezintă o fiabilitate inegală, și anume, doar pentru 0, 20 și 40 ° eroarea poate fi considerată nu mai mult de + 0,0003, iar pentru temperaturi mai mari, în special pentru soluții puternice (n = 10), nu se poate nici măcar garantează acuratețea celei de-a treia zecimale. Acest lucru se reflectă și în faptul că expresiile hiperbolice sunt cele mai puțin bine aplicate aici, în special pentru datele la 80°. Limitându-ne la temperaturi mai scăzute, se poate observa că A crește, B scade odată cu creșterea temperaturii și, prin urmare, într-o anumită măsură, chimia soluțiilor, care este parțială într-o anumită măsură, arată, dă și acea valoare \ u003d
. 1
, care corespunde densității solutului, dimpotrivă, crește cu temperatura. Dacă prima concluzie este încă admisibilă, atunci a doua este foarte puțin probabilă, iar acest lucru duce din nou la îndoială.

în aplicabilitatea funcţiei hiperbolice la exprimarea dependenţei densităţii de compoziţie.

Toată această consideraţie a dependenţei hiperbolice se face de dragul faptului că istoric1 nu este doar primul, ci singurul, în orice fel corespunzător realităţii, mod de exprimare a dependenţei ud. greutatea compoziției. Dacă nu mă înșel, Langberg în 1849 (vezi cap. III) a fost primul care a folosit formula hiperbolic pentru exprimarea comprimării soluțiilor de acid sulfuric, iar apoi Thomsen, Vertelo; Grosgans și alții l-au folosit în mod repetat, dar Grosgans, aparent, îl consideră aplicabil în general soluțiilor și, într-o serie de articole și pamflete, insistă să concilieze opiniile sale asupra naturii elementelor (multiplitatea multor proprietăți ale acestora) cu concluziile . pe baza formulei hiperbolice2 a solutiilor. Deși nu există nicio îndoială că acuratețea absolută a formulelor hiperbolice nu este
poza, cu toate acestea, ele constituie deja unele
abordare a adevărului. Sensul lor este deosebit de clar sub forma de
__ o CÍ Ò _
apa pentru ca ea, fiind egala
A
(A + Bp) 2
ï spectacole
cât de repede scade incrementul ritmului. greutatea cu creșterea cantității de solut, adică cea mai mare creștere corespunde începutului dizolvării când n = 0 și această proprietate
dependenta ud. greutatea din compoziție peste acidul sulfuric cel mai adesea

1 Istoria ulterioară a punctelor de vedere asupra este prezentată în capitolul următor, deoarece opiniile asupra soluțiilor au fost aplicate.

2 În două dintre lucrările sale: Ein nenes Gesetz, analog dem Gesetz von
Avogadro, von JA Groshans, Leipzig, 1882; Ueber wasserige Losungen. . . Leipzig, 1884., precum și în articole separate (Ber., d, 1079, 1873; Arch. néerland., 6, 8 \ Wied. Ann., 20, 942, 1883) Grosshans începe prin a exprima densitatea prin formula d \u003d 1 - |- —¡------, unde x este cantitatea de apă per 1 parte de sare, numărând
Ah B
densitatea apei = 1, și ajunge să vadă peste tot multiplicitatea constantei principale, care determină formulele hiperbolice ale tuturor soluțiilor. Meritul lui Grosgans, după părerea mea, constă în faptul că arată legătura care există între proprietățile soluțiilor și compoziția chimică a unui corp dizolvat, urmându-l pe Kremers în acest sens, dar generalizările pe care le face Grosgans suferă din pricina și exagerare. .

soluțiile ar trebui considerate comune și indigene. Din partea mea, consider că incrementul de oud este cel mai important atât din punct de vedere teoretic cât și practic. greutatea și volumul, pe măsură ce compoziția se modifică, deoarece aceasta este o dată elementară sau diferențială de soluții, din care se trece ușor la bătăile în sine. greutăți.

§ 30. Pentru utilizarea practică a informațiilor despre dependența de bătăi. greutate pe compoziție și temperatură, este de asemenea necesar să cunoașteți incrementele * bătăi. greutăți cu variabile u și t, sau cantități u ^-· În plus, ne limităm la temperaturi de la 0 la 40 °, deoarece la temperaturi mai mari sp. greutățile sunt insuficient studiate și în practică nu sunt prezente. nevoie specială de cunoștințele lor. În primul rând, oferim datele experimentale găsite conform §§ 20 și 26, apoi formulele hiperbolice corespunzătoare acestora, iar apoi incrementele (sau derivatele) pentru 0, 20 și 40 ° și pentru η de la 0 la 10:

0° 20°40°
40 *4^-43-

η = 0	s = 0,9999	s = 0,9983	s = 0,9924
2	1.0467	1.0421	1.0345
4	1.0888	1.0821	1.0735
6	1.1270	1.1188	1.1095
8	1.1618	1.1528	1.1431
10	1.1937	1.1842	1.1743
п S Sq=	40,56 +1,105η	43,67 + 1,013n	45,58 + 0,940n

t=0° r=20° /=40°
dsdsdsds_dsds
п dndidndtdndtP
0 0,0247+ 0,000065 0,0229 - 0,000207 0,0219 - 0,0003640
2 •222—0,00015209—31202—446,10
4 200-28192-38187-4811.50
6 182-36176-43174-5116.32
8 166-42163-47162-5220.64
10 152-46151-49151-5224.53

Numerele acestor tabele, care au servit la compilarea anexelor

diagrame, fac posibilă aflarea densității și bătăilor. greutatea soluțiilor de NaCl la orice compoziție și temperatură. De exemplu, să găsim
ce bataie. greutatea și ce densitate corespund acelei soluții normale care conține 10% sare comună, care servește la setarea hidrometrului Baumé la 14°P = 17,5°C. Compoziția p=10 dă n=3,419 (proporție 1800: n 58,5 = 90:10). Cel mai apropiat n din tabel este η = 4 ;
ea η = 3,7 și apoi ^ = 0,0195 și, prin urmare, la 20° sp. greutatea unei soluții 10% va fi 1,0821 - - 0,581 0,0195 = 1,0708. Pentru a merge la 17,5° ds »
ar trebui cunoscută la o temperatură medie intermediară de 18,75°. Pentru această temperatură - = 0,00030 la n = 2, iar la n = 4 = 0,00037, prin urmare, la n = 3,7 ^ = -0,00036 și, prin urmare, pentru o soluție de 10% greutate la 17,5° = 1,0708 ψ 2,5 XX 0,00036= 1,0717. Acesta este oud. greutate la 17,5°, referindu-se la apa la 4°. Dacă totuși ne referim la apă la aceeași temperatură, adică dacă densitatea apei la 17,5 ° este luată ca unitate, așa cum se acceptă în conformitate cu Baumé, atunci conform § 12 aflăm că trebuie să adăugăm 0,00140 (mai precis 0,00135), care este 17 5 °
și va da la 17'50 densitatea unei soluții 10% de 1,0731,1
Bate schimbarea greutatea soluţiilor de sare obişnuită cu modificări de temperatură şi procent.
Trebuie să ne gândim, judecând după calitatea datelor utilizate pentru concluzie, că există o eroare în cifrele obținute din tabelele anterioare.
1 Gerlach (Dingler's J., 198, 313, 1870) dă acelaşi număr.

in ud. greutatea pentru o anumită compoziție nu va fi mai mare de + 0,0002 pentru n mai puțin de 8, iar pentru mai mult va depăși cu greu ± 0,0005. Precizie ± 0,0002 in b.p. greutatea răspunde nu mai mult de ± 0,01 p sau + 0,02% și, prin urmare, nu numai zecimi de procente, ci și sutimi de bătăi. greutatea sunt determinate cu aceeași precizie ca
Oud. greutatea soluției la í°, presupunând apă 4° = 1, în gol
Procentul, în greutate, de clorură de sodiu în soluție
t =0°t = 20°t =40°
s 40 - 1,00000,01%0,25%1,13%
1.01001.331.652.59
1.02002.643.054.04
1.03003.944.445.46
1.04005.245.826.88
S 40 = 1,05006,53%7,18%8,28%
1.06007.828.549.66
1.07009.109.8911.04
1.080010.3811.2212.40
1.090011.6512.5513.74
t° s 40 — 1,100012,920/013,86%15,07%
1.1100 14.1815.1616.38
1.120015.4316.4617.69
1.130016.6917.7418.98
1.140017.9319.0220.25
s 40 = 1,150019,16%20,28%21,52%
1.160020.4121.5322.77
1.170021.6422.7824.01
1.180022.8624.0125.23

1.190024.0825.2426.45
1° 5 40 — 1,200025,31%26,46%—
Pentru a ajunge pe ud. greutatea s densitatea d, raportul dintre greutatea (în aer) a unui volum dat de soluție și același volum de apă ar trebui să adauge Δ / 10000 la s sau d \u003d w 4- Δ / 10000
t = 0° t = 10° t = 20° t = 30° t = 40°
Δ = 1   374276
1   3174377
1   3184478
2   3184479
2   3184580
2   3194681
2   3194682
2   3194683
2   3204784
3   3204785
3   4204886
3   4214887
3   4214987
3   4214988
3   4215089
3   4225090
3   5225191
4   5225292
4   5225293
4   5235394
4   5235495

în analiza chimică.1 Cu toate acestea, în practică, se cere adesea opusul mai sus dat în exemplu, și anume, în funcție de bătăi. greutatea trebuie judecată în funcție de compoziția procentuală și nu invers. În acest scop, a fost întocmit următorul tabel [vezi p. 540], unde rezultatul este bătăi. greutate. (Dacă este dată densitatea, atunci cu corecția conform § 12 găsim greutatea specifică). Este dat aici de la 1 la 1,2 la fiecare 0,01 pentru a fi mai ușor de utilizat și pentru a reduce calculele. Pentru 0, 20 și 40° sunt date procentele corespunzătoare bătăilor. greutate. Rămâne doar să indicăm cum se obțin procentele din greutatea UDi. De exemplu, voi lua date pentru 20 °. Ele corespund egalității (I) din § 28, dar conform formulei 100 H2O - f-nNaCl, rezultă că l \u003d i Înlocuind această valoare în egalitate (I) și rezolvând-o 20 °
fata de p, gasim pentru:
_ 349,38s - 348,79 _ 349,38 ($-!) + 0,596
P ~ 1,4637 + $ -2,4673 + (s -1)
Pe lângă procentele corespunzătoare bătăilor. greutate, în tabelul atașat, atribuit pentru utilizare practică, sunt date valorile (în zece miimi), care ar trebui adăugate la bătăi. greutate, pentru a obține o densitate direct cerută în experiment, adică una care este legată de apa la aceeași temperatură și necorectată în raport cu cântărirea în aer.
De exemplu, să se dea că în cântărirea hidrostatică în apă pierderea în greutate la 26,3° este de 10.000 g, iar în soluție de 11.365 g la aceeași temperatură; întrebarea este, câtă clorură de sodiu este în soluție? Evident, ¿ = 1,1365 pentru 39

26,3°, referindu-se la apa la 26,3° și, prin urmare, sp. greutatea s = d - ^0000 =
= 1,1365 - 0,0039=1,1326 la . Acest ud. greutate corespunzatoare
1 Pentru teoria soluțiilor, datele curente pentru NaCl suferă de incompletitudine în ceea ce privește soluțiile apropiate de saturație, iar datele cele mai precis verificate pentru soluțiile cele mai slabe sunt de dorit, . a cunoaște aproape n = 0.
dn

conform tabelului, la 20° 17.740.26 1.28x = 18.07%, iar la 40° 19.31%, din care rezultă din proporția că la 26 3
bate greutatea 1,1326 corespunde conținutului de 18,47% NaCl. Să luăm un alt exemplu din articolul lui W. Schmidt (Pogg. Ann., 117, 244, 1859), care conține date excelente pentru densitățile soluțiilor de NaCl, care, doar întâmplător, nu au fost incluse în studiul nostru de studii. făcute în acest sens. Rezultă, de exemplu, pentru o soluție care conține 14,80% la d = 1,10944, 20°
și deci pentru s= 1,1075. Acest ud. conform tabelului nostru, 14,83% corespunde ponderii.
1 Acest număr corespunde diferenței procentuale la bătăi. greutate 1,13 și 1,14,

Capitolul IH
SOLUȚII DE ACID SULFURIC
§ 31. Pe lângă alcool, nicio soluție nu s-a studiat atât de mult în legătură cu bătăi. greutate, precum sulfatul, pentru că aici dependența de compoziție trebuie cunoscută în tehnologie. Interesele teoretice privind soluțiile s-au concentrat, de asemenea, de mult în jurul soluțiilor de acid sulfuric și, până în prezent, ele servesc mai des decât oricare altul în acest scop. Prin urmare, tratăm acest subiect într-un capitol separat, distribuind studiul și concluziile ca în capitolul anterior, adică mai întâi colectăm informații despre expansiune, apoi despre densitate, iar apoi rezumăm atât în concluzii teoretice cât și practice.
În Anglia, unde s-a născut producția de masă a acidului sulfuric de cameră, a apărut prima nevoie pentru studiul amestecurilor acestuia cu apa și acolo au fost publicate primele studii sistematice demne de remarcat atât asupra densităților, cât și asupra expansiunii soluțiilor de acid sulfuric. Perks în „Esele chimice” (vol. II, 1814, p. 461) oferă densitățile acidului sulfuric puternic la temperaturi de 10°-190° F, adică de la -12,2° la -|- 87,8°C:
x=10°F
20
treizeci
40
50
60
70
80
90
¿ = 1,8752'
1,8668 >
1,8593
1,8527 1

1,8514 J
1,8468 M
1,8430J
1,8381 M
1,8347J
In medie
1,8671
1,8545
1,8471
1,8386
t = 100° F
110
120
130
140
150
160
170
180
In medie
¿ = 1,8319] Ì
1,8273 [1,8287
1,8270 I
1,8278 M
1.8280 I 1.8270
1,8253 J
1,8244 M
1.8225 I 1.8235
1,8235 J

Nu am gasit la el nici un indiciu de corectie in ceea ce priveste dilatarea vasului si in ceea ce priveste temperatura la care apa este luata ca unitate. Dar, din moment ce, într-o altă parte a lucrării sale, Perks spune clar că a luat apă la 60° F ca unitate, și deoarece acesta era obiceiul oamenilor de știință englezi din vremurile anterioare, accept pentru prima dată că această unitate a servit ca unitate. baza pentru tabelul lui Perks, care arată modificările densității acidului sulfuric puternic. În plus, fac o corecție pentru dilatarea vasului1 și pentru cântărirea în aer, presupunând că nu au fost introduse de autor. Aceste corecții sunt introduse în următorul tabel, în timp ce primul oferă rezultatele directe ale Perks. Din acestea se iau mediile pentru fiecare trei date pentru a stabili concluzia prin aceasta.
¿ = -6,7° (20° F);   s-^=1,8644;
+ 4,4° (40°F)   1,85322 *
+ 15,6° (60°F)   1,8443
+ 26,7° (80°F)   1,8354
+ 43,3° (110°F) 41,8246
+ 60,0° (140°F) 1,8221
+ 76,7° (170°F) 1,8178
K = - 0,00101; 10000Æ= 5,4
-    0,000794,2
-    0,000804,3
-    0,000653,5

- 0,000150,7
-0,00025 1.4
O singură privire la aceste numere este suficientă, improbabilitate. Valorile lui k și K aici cad din
să-i vezi atât de repede
cu o creștere a temperaturii, care este complet incompatibilă cu natura expansiunii. Prin urmare, prima noastră presupunere despre numere
1 Corectarea pentru expansiunea vasului a fost făcută în două ipoteze: 1) trebuie să ne gândim că greutatea apei care ocupă volumul de acid sulfuric la toate temperaturile a fost considerată aceeași ca la 15,6 ° C, dar în realitate, greutatea apei cu o temperatură de 15,6 ° a fost aproape egală cu 1 + (r -15,6 °) a, unde a este coeficientul de dilatare al sticlei; 2) se presupune că coeficientul de dilatare al sticlei este a = 0,000027. Prin urmare, densitățile date de autor se împart la 1 + (i -15,6°) a.
0°
2 Prin urmare, ó'0 = 1,8576 la . Acest număr trebuia cunoscut pentru a
obțineți A:, deoarece K = - k$Q. Oud. greutatea la 0° pentru Perks este mai mare decât
are H_2SO_4 pur și amestecurile sale cu apă deoarece acidul era impur.

Perx, evident, nu este corect. Dacă facem o altă presupunere despre numerele Perks, atunci rezultatul este complet diferit. Să presupunem că ud. greutățile nu sunt legate de apa la 60°, ci de apa la aceeași temperatură la care a fost luat acidul. Apoi amendamentele
nu este necesar să se extindă vasul, dar ar trebui să fie referit numai la apă la 4 ° și corectat pentru greutate în gol.
În următorul tabel, acest lucru se face și K și k sunt, de asemenea, calculate:
+ 4,4°
+ 15,6°
+ 26,7°
+ 43,3°
+ 60,0°
+ 76,7°
g°. _ . „
e/ — = 1,8671 S^= 1,8642K= — 0,00096
1,8545 1,8535 i— 0,00096
1,8471 1,8428 - 0,00098
1,8386 1,8319 - 0,00123
1,8287 1,8115 - 0,00095
1,8270 1,7956— 0,00130
1,8235 1,7738
Deoarece aici s-a tras o concluzie mai probabilă, trebuie să ne gândim că Perks a atribuit oudul. greutatea acidului sulfuric în apă la aceeași temperatură.Dar deoarece nu există corectitudine în valorile lui K, media este luată din toate definițiile. Astfel de medii K și k se dovedesc a fi foarte apropiate de cele găsite de alți observatori. Din aceasta se poate observa că vechile observații pot fi folosite cu metode adecvate de corectare. Dar acest lucru nu este necesar pentru acidul sulfuric, deoarece există mult mai multe date perfecte și complete, eliminând nevoia de a utiliza observații fragmentare și

insuficient de complete. Prin urmare, mă voi limita să aduc și să analizez cele mai bune observații asupra expansiunii
acid sulfuric. Din acest motiv, nu mă opresc,
de exemplu,
chiar și pe datele lui Wino pentru 1848 (§ 42):
0° rf—= 1.04 .1.07 1.101.151.201.301.451.701.85
10000 k= 2 34567899,6
1 Din acest număr obținem pentru 40 ¿0 -1,8577. Greutatea specifică este tot mai mare,
decât pentru H_2SO_4 pur sau primele sale amestecuri cu apă și, prin urmare, trebuie să presupunem că acidul lui Perks conținea impurități (oxizi de azot și săruri de plumb) care cresc densitatea.

și pe datele lui Kolb din 1872 (§ 42), deși ambele au fost pentru multă vreme singurele la care se face referire în literatură și deși în termeni generali concluziile lor sunt de acord cu observații care sunt mai complete și mai bine furnizate.
§ 32. Kopp, în binecunoscutele și numeroasele sale studii despre expansiunea lichidelor în 1855 (Lieb. Ann., 93, 157), oferă următoarele valori pentru modificarea volumelor pentru sulfuric 0 °
acid, care ud. greutate la - 1,7750. Potrivit beat greutate în acest acid 80,7% H_2SO_4:

0°	vt = 10000t = 10°10000Æ = 6,1
20	10123305.8
40	10244505.7
60	10364705.5
80	10484905.5
100	106051105.5
120	107291305.5
140	108571505.6
160	10991

Dacă modificările valorii determinantului extensiei k, care sunt vizibile în Kopp, se află în natură sau apar numai din observații inexacte, poate fi decis doar printr-o analiză a altor observații relevante. Aici, totuși, se pare că k mai întâi scade clar odată cu creșterea temperaturii de la 0 la 70°C, apoi devine constant. Deși determinantul expansiunii scade și pentru mercur, judecând după definițiile lui Regnault (vezi articolul meu ZhRFHO, 7, 1884), dar în toate celelalte lichide bine studiate, acesta crește odată cu temperatura și, prin urmare, observațiile lui Kopp necesită confirmare în acest sens. Dar totuși, așa cum trebuie să credem, judecând după masa altor numere verificate ulterior ale acestui om de știință, ele sunt aproape de adevăr, în medie de la 0 ° la 100 ° dau Λ = 0,000564, adică un număr foarte apropiat de cel derivat. 0 °
deasupra Avantajelor. Și din moment ce acidul este luat aici. greutăți = 1,755, 0°
iar pentru Perks ^=1.858, trebuie concluzionat că creșterea apei

are un efect redus asupra determinantului de expansiune al acidului sulfuric puternic. Pe de altă parte, pentru apa aproape de 68°, determinantul de dilatare este, de asemenea, aproape de 0,00057 și, prin urmare, dacă există același raport între apă și acid sulfuric în

soluție așa cum am văzut în soluțiile de NaCl, atunci temperatura caracteristică (§ 17) de soluții de acid sulfuric ar trebui să fie aproape de 68°, dacă conceptul derivat mai sus din expansiunea soluțiilor de sare obișnuită este corect.

§ 33. Cea mai mare serie de observaţii bine aranjate şi detaliate despre expansiunea soluţiilor de acid sulfuric a fost dată de Kremer (Pogg. Ann., 114, 41, 1861; 120, 493, 1863). Acest ultim articol este exclusiv despre acidul sulfuric. Și ar trebui să fii doar surprins că aceste observații ale lui Kremers sunt încă rareori citate nicăieri. Între timp, nici o singură soluție nu a fost atât de examinată de nimeni până acum decât soluțiile de acid sulfuric în apă de către Kremers. Pentru 23 de soluții, el a determinat expansiunea luând volumul la 19,5° ca unitate și observând volumele la 0°, 40°, 60°, 80° și 100°. Vom analiza aceste date de bază în detaliu. Pentru a face acest lucru, primul tabel oferă direct numerele Kremers, iar următorul tabel arată rezultatele procesării lor. Conform obiceiului său, Kremere exprimă compoziția soluțiilor prin concentrația c, adică conținutul numărului de părți în greutate de acid sulfuric H_2SO_4 la 100 de părți în greutate de apă. Oud. greutăți corectate pentru cântărire în aer:

Date Kremers privind expansiunea soluției de H_2SO_4.

La 19,5° volum = 1.

s	1θ 5° d 19,5°í = 0°t =40°t =60°t = 80°t = 100°
8.1	1.0503vt = 0.994521.008381.018491.030491.04409
16.1	1.0950.0.992001.009851.020621.032701.04602
27.1	1.15150.989951.011201.022601.034781.04765
37.2	1.19680.989081.011821.023531.035671.04828
52.2	1.25590.988741.012011.023761.035731.04801
67.6	1.30770.988891.011881.023431.035191.04707
83.0	1.35340.989001.011751.023121.034661.04621
101.4	1.40070.989051.011641.022861.034221.04552
126.7	1.45570.989041.011581.022711.033971.04511

c	d 19,5°t =z 0°t = 40°t = 60°t - 80°t = 100°
147,1	1,4957Vi = 0,988951,011581,022721,033901,04490
171.1	1.53410.988891.011611.022731.033891.04486
207.1	1.58250.988851.011631.022761.033951.04496
250.6	1.63030.988781.011651.022881.034141.04531
316.9	1.68440.988671.011861.023301.034821.04632
358.9	1.70780.988531.012031.023621.035321.04696
405.7	1.73450.988271.012251.024071.035971.04772
453.2	1-75060.988061.012431.024461.036381.04829
536,7	1,7741—1,012651,024711,036811,04879
636.4	1.79330.987951.012501.024641.036771.04858
753.7	1.80750.988201.012341.024261.036191.04795
—	1.81850.988511.012011.023701.035421.04698
—	1.82800.988781.011731.023091.034571.04594
1388.0	1.83520.989051.011411.022531.033671.04468

Concentrațiile lipsă (c -905 și 1156) și un volum neobservat la 0° (0,98792) sunt găsite prin interpolare, folosind sp. cântare. În al doilea tabel (unde sunt introduse cele trei numere menționate, calculate prin interpolare), în loc de concentrații, valorile corespunzătoare ale lui m și n sunt date în formulele H2SO4-|-C-mH20 și găsite ud. greutate la 0°. Apoi sunt date valorile determinanților de

expansiune, calculate pentru temperaturi intermediare conform formulei (I) § 13.

Determinant de expansiune a acidului sulfuric pe baza datelor Kremers:

m n 10°30°50°70°90°
67,2 1.491.054410000/c = 2.844.054.875.636.16
33.8 2.961.10204.114.735.175.656.03
20Λ 4.981.16135.165.355.455.665.83
14.6 6.831.20805.605.645.605.645.74
10.4 9.601.26815.775.725.615.595.60
8.05 12.41.32025.705.665.525.455.42
6.56 15.21.36625.645.605.435.405.29
5.37 18.61.41395.625.555.375.305.21
4.30 23.31.46945.625.535.325.275.11

t ps °°10°30°50°70°100°
3,70 27.01.510010000Λ = 5.675.535.335.245.08
3.18 31.41.54885.695.545.325.235.04
2.63 38.01.59775.725.555.325.245.06
2.17 46.11.64615.755.565.375.275.12
1.72 58.11.70095.815.655.475.345.27
1.52 65.81.72485.885.745.535.475.32
1.342 74.51.75226.005.845.645.565.37
1.201 83.31.76886.11.5.925.745.565.43
1.014 98.61.79296.186.025.755.645.46
0.854 117.11.81226.185.985.795.655.39
0.722 138.51.82606.055.885.695.575.37
0.602 1661.83665.895.725.585.475.29
0.471 1851.84575.745.595.435.375.21
0.320 3121.85255.615.445.325.225.06

Din aceste date calculez apoi valorile lui s și k pentru numerele întregi n și m apropiate de cele din observațiile lui Kremers. În același timp, trebuie menționat că observațiile lui Kremers sunt dominate de datele pentru soluțiile puternice de acid sulfuric și, prin urmare, trebuie să începem cu ele. Kremere, însă, nu avea în mâini acidul normal H2SO4. greutățile aici nu pot fi efectuate conform formulei hiperbolice. Dacă ar fi la fel de aplicabil aici ca și pentru soluțiile de NaCl, atunci ---- ar reprezenta
o linie dreaptă care depinde de t, dar aceasta nu mai este aici în același grad de aproximare care a fost văzut pentru sarea comună și, prin urmare, este necesar să acceptăm aici o dependență diferită a lui S de t min. Dar, fără să-l caut, după mai multe încercări, am decis să calculez prin interpolare directă, folosind cunoscuta metodă Lagrange de interpolare a funcțiilor implicite. Rezultatul obţinut pentru c0° este dat aici atât pentru greutăţile specifice ó cât şi pentru determinanţii extensiei k.

1 Deși Marignac, încă în 1853, a indicat metoda de obținere a acestuia (§ 44).

t = 0,511,5 2 2,5
n = 20010066,67 50 40
4O - 1,84331,79451,7298 1,6660 1,6103

t =   345   6   8
n =   3,332520   16,67   12,5
sQ-- ^4°“ 1,56321,48881,4303   1,3868   1,3220
m = 0,51246810
n = 200100502516,6712,510
z = 10°   10000Æ = 5.806.195.795.655.645.705.78
30°   = 5.596.035.625.525.565.665.76
50°   = 5.445.805.435.335.405.555.64
70°   = 5.365.675.305.255.325.475.62
90°   = 5.205.505.185.125.255.425.56

Caracteristica principală a fenomenului de expansiune a soluțiilor puternice de acid sulfuric este, judecând după datele lui Kremers, că toate soluțiile de la cel mai puternic H2SO4-|- la H2SO44 " UN2O se extinde în așa fel încât determinantul de dilatare să nu crească odată cu temperatura, așa cum se întâmplă pentru apă și aproape toate celelalte lichide, ci, dimpotrivă, scade odată cu creșterea temperaturii și, în plus, această scădere este cel mai dezvoltată pentru o soluție de H2SO4 - | - H2O, în plus, însuși, care este capabil să cristalizeze în cristale bine formate și prezintă alte caracteristici ale unui compus chimic clar definit. Soluția de H2SO4-|-H2O corespunde celui mai mare determinant al expansiunii și, în plus, atât soluțiile mai puternice, cât și cele mai slabe diferă foarte semnificativ prin expansiune de acid sulfuric dihidrat H2SO4H2O = H4SO5, astfel încât nu există nicio îndoială că diferența vizibilă depinde de natura problemei și nu provine din erori aleatorii în definiții. Acest lucru poate fi văzut din primul tabel de date al lui Kremers. În spațiul de la c = 453,2 la c = 636,4, maximul de expansiune ar trebui să se situeze, așa cum a observat deja Kremere. Iar compoziția H2SO4-|-H2O corespunde c = 544,44.

Apoi, pentru soluțiile puternice de acid sulfuric undeva în jurul H2SO4-|-4H2O se află locul minimului relativ'a al modulului de expansiune. Într-adevăr, de exemplu, la 90° pentru m = 2 și m = 6, valorile lui k sunt mai mari decât pentru m = 4. Dar nici mărimea acestei cele mai mici valori și nici poziția ei nu sunt suficient de clar exprimate pentru a vorbi despre ea cu aceeași încredere, ce zici de cea mai mare valoare de mai sus a specificatorului de extensie. Mai mult, ud. greutatea crește odată cu creșterea rezistenței mai repede decât scade determinantul expansiunii aici și, prin urmare, minimul considerat nu este caracteristic. Odată cu creșterea cantității de apă m, valoarea determinantului de dilatare se apropie de constantă, iar la ceva mn mai mare decât mn = 10, trebuie să așteptăm constanța acestuia, deoarece pentru apă, după cum știm, determinantul de dilatare crește puternic cu temperatura. Această așteptare este justificată de datele lui Kremers pentru soluțiile slabe de acid sulfuric. Kremers are mult mai puține dintre ele decât datele pentru soluții puternice, iar pentru ele k se modifică foarte repede atât cu temperatura, cât și cu puterea și, prin urmare, tragem concluzii din primele șase date, luate separat, și le trimitem la * întreg n în formulă 100H20-|-nH2S04 de la zz=O la η = 10. În primul rând, căutăm numărul întreg corespunzător n bătăi. greutate. Esența datelor:

η = 1,49   2,964,986,839,6012,4
n   97 q29.030.832.835.838.7
o   „ ¿/.o S — $0

Aceste numere se potrivesc atât de bine liniei drepte încât sunt comune
setul poate fi exprimat astfel:
—- = 25,824-1,0356η. (A)
S-
Pentru a arăta satisfacția acestei formule, cu θ°
setăm pentru toate cele n bătăi de mai sus. greutăți ó
Din experiență........ 1.0544 1.10201.16131.20801.26811.3202
Conform formulei. . . . 1.05441.10241.16071.20761.26831.3206

Diferența nu depășește eroarea admisibilă a definițiilor și, prin urmare, este posibil să se accepte dependența hiperbolic, dar din aceasta nu trebuie deloc concluzionat că este aplicabilă tuturor soluțiilor care conțin apă și acid sulfuric și nici că hiperbolic. dependența conferă o expresie naturală modificării densității soluțiilor. Formula (A) dă pentru acidul sulfuric însuși (n = oo) S = 1,9655, iar experimentul este de aproximativ 1,853; Prin urmare, deși dependența hiperbolică exprimă suficient modificarea bătăilor. greutatea soluțiilor slabe de acid sulfuric, totuși, nu este o expresie naturală, completă a fenomenului și este doar o primă aproximare, așa cum am dedus deja în capitolul anterior. Este deosebit de important să rețineți că aici găsim aplicabilitatea formulei hiperbolice pentru soluții slabe, iar pentru sarea obișnuită cunoaștem doar soluții slabe (n nu mai mult de 11), prin urmare nu este surprinzător că acolo dependența hiperbolică părea capabil să exprime întregul set de date experimentale. În acest caz, o atenție deosebită merită, în primul rând, faptul că gradul de afinitate al NaCl și H2SÔ4 pentru apă este foarte diferit, așa cum se poate aprecia nu numai după cantitatea de căldură care se dezvoltă în timpul dizolvării, ci și după totalitatea informațiilor. despre ambele soluții și, în al doilea rând, există o similitudine izbitoare între fenomenele de expansiune a soluțiilor slabe de acid sulfuric și a soluțiilor de sare comună. Pentru acestea din urmă știm deja: 1) o creștere a k cu concentrația la temperaturi scăzute; 2) scăderea k cu concentrația pentru temperaturi mai mari; 3) tendința determinantului de dilatare a tuturor soluțiilor cu creșterea n și t la un număr limitator constant, care 4) este determinantul de dilatare a apei și a soluțiilor la o temperatură caracteristică; 5) constanța temperaturii caracteristice pentru toate soluțiile de clorură de sodiu și 6) creșterea constantă a lui k cu temperatura pentru soluțiile slabe. Nimic din toate acestea nu se observă pentru soluțiile puternice de acid sulfuric și toate acestea se repetă pentru soluțiile slabe ale acestei substanțe, așa cum se poate vedea din anexa atașată.

tabele, unde S sunt date conform (A) și k sunt găsite prin interpolare, luând în considerare datele pentru APĂ, adică. pentru ha = 0:

t - = 100502516,6712,5 10
n = = 12468 10
3- ^4° = 1,03711,07161,13341,18731,2345 1,2763
t = 10° 10000Æ =2.233.364.755.405.725.76
30° 3.714.325.115.505.735.75
50° 4.704.985.315.545.605.64

70°	5.685.615.655.655.615.57
90°	6.356.175.955.775.685.55

Pe baza totalității informațiilor despre observațiile lui Kremers, cu toată acuratețea lor relativă, totuși, în ultima zecimală (dintre cele date pentru k) ar trebui să ne așteptăm la o eroare nu mai mică de + 0,05, iar în unele cazuri, probabil, eroarea îl depășește pe cel indicat de câteva ori, astfel încât totalul există încredere doar în zece miimi de k. Și dacă ne bazăm doar pe numere în această limită de precizie, atunci pentru soluțiile slabe de acid sulfuric, ca și pentru soluțiile de sare comună , următoarele sunt evidente în ceea ce privește extinderea:

1) Odată cu creșterea temperaturii, crește și determinantul de dilatare, așa cum este caracteristic apei și, într-o anumită măsură (față de apă, într-o măsură mult mai mică) aproape tuturor celorlalte lichide. Dar întrucât pentru acid sulfuric tare până la ha = 10 se observă fenomenul opus, creșterea menționată în k cu t scade pe măsură ce crește ha sau pe măsură ce scade apa. Aproape de ra = 8, tocmai în limita de la ra = 6 la ra = 10, are loc această trecere de la o creștere a k cu t la o scădere. Conform datelor lui Kremers, este imposibil de văzut dacă această tranziție corespunde unei anumite soluții (de exemplu, H2SO412H2O) sau, după cum se poate gândi din datele pentru n = 8, există soluții în care k scade mai întâi și apoi crește sau invers. Sunt necesare noi observații pentru a rezolva acest punct cu deplină certitudine.

2) Odată cu creșterea concentrației sau valorii lui n în soluțiile slabe de acid sulfuric, k crește la toate temperaturile până la aproximativ 70 °, și numai la temperaturi mai mari cu creșterea n scade valoarea lui k.

3) Temperatura caracteristică pentru soluțiile slabe de acid sulfuric este, prin urmare, de aproximativ 70 °, ceea ce confirmă așteptarea care a fost făcută mai sus conform cercetării lui Kopp (§ 32) și, prin urmare, aceasta confirmă și ideea temperaturii caracteristice a soluțiilor, care este dat în § 17. Numai acest concept trebuie acum completat în sensul că aici se realizează fenomenul de constanță a lui k cu temperatura pentru soluții de compoziție de la H28O4C-15H2O la H2SO4-|- 10H2O și cea mai mare valoare a lui Æ este atins, întrucât am văzut mai sus pentru soluții puternice că odată cu creșterea t expansiunea determinantă nu crește, ci scade.

4) Determinantul de dilatare la care tind soluțiile slabe cu creșterea t și u, și cel care este caracteristic apei la o temperatură caracteristică de 68-70°, și anume, apropiată de 0,00057-0,00058, nu este cel mai mare posibil pentru soluțiile de acid sulfuric, pentru că cea mai mare corespunde cu H2SO4H2O și este la 10° = 0,00062. Prin urmare, ar fi nerezonabil să se considere soluțiile slabe de acid sulfuric ca fiind cele care conțin un singur compus H2SO4gH2O.

Este mai convenabil să tragem alte concluzii și observații bazate pe studiul expansiunii soluțiilor de acid sulfuric prin însumarea tuturor celor mai bune observații cunoscute în acest sens, care ar trebui să indice gradul de încredere în concluziile bazate numai pe numerele Kremers, care a furnizat cel mai mare material faptic.

§ 34. O serie de date sistematice cu privire la expansiunea atât a soluțiilor de acid sulfuric, cât și a acesteia, au fost date de Marignac în 1870 în Arhiva Geneva (§§ 19 și 23). Observațiile sale sunt

rezumate de el în următorul tabel, arătând greutățile specifice ale lui Ó1 la t pentru soluțiile din compoziția H2SO4-|- tnH2O:

pg = 0 5 10 15 25 50 100 200 400 S = 1,85289 - 0,0010654g + 0,000001321 79g + 0,000000491g2 1,20381 + 60,702000g + 0,000001321 .13370 - 0,0005254g - 0,000000691g2 1,07163 — 0,0003034g — 0,000002636g2 1,03721 — 0,0001511g — 0,0001 g2 1,01919 — 0,0000640g — 0,000004983g2 1,01001 — 0,0000380g — 0,0 00004912g2
Deoarece prin condiție este egal cu - atunci dacă S \u003d A Bt Cl2t O qu I
În 2Ct »7
și, prin urmare, este ușor să găsiți valorile lui k, care se face până la 30 °,
apoi k — — -ç---
în tabelul următor, unde k sunt date pentru t din Marignac în continuare
O
De aceea
Ce
extensii observate:
Nu

	ç°°0o10°20°30°
0	P \u003d oo1.8629IOOOO Λ \u003d 5.755.615.465.32
5	201.42995.735.635.535.42
10	101.27675.865.785.715.69
15	6.671.20385.62* 5.605.575.50
25	41.13374.634.764.885.01
50	21.07162.833.323.814.37
100	11.03721.462.263.073.88
200	0.51.01920.631.612.583.56
400	0.25i.oioo' *0.351.322.293.24

Atât imaginea generală a expansiunii, cât și datele individuale din aceste date confirmă cifrele Kremers și concluziile care decurg din acestea. Principala diferență poate fi văzută doar în faptul că datele Marignac indică o scădere a determinantului cu creșterea t chiar și la m -15, astfel încât numai pornind de la mn = 25 k crește fără îndoială odată cu creșterea temperaturii, dar conform cercetărilor lui Kremers, ne-am putea aștepta ca această schimbare să apară mai devreme, și anume , în jurul valorii de m = 12 sau 15. Dar în aceste zone expansiunea este atât de puțin variabilă încât doar observațiile foarte atente pot decide exact unde
schimbarea spusă.

§ 35. Grotrian în Annals of Poggendorff (160, 247, 1877), determinând vâscozitatea multor soluții, le-a observat densitățile
și extensii, dar nu a indicat dacă a fost făcută o ajustare pentru cântărirea în aer și dacă au fost atribuite bătăi. greutate la apă la 4°, astfel încât
se poate crede că apa la aceeași temperatură este luată ca unitate. Totuşi, în articolul său de mai târziu (Wied. Ann., 8, 539, 1879), autorul spune clar afirmativ că dă ud. greutăţi legate de apă 4° şi de

gol. În acest articol al lui Grotrian, compoziția procentuală a acidului sulfuric nu este definită, ci doar dată
bate greutatea S pentru walkie-talkie puternice, și anume:
tstst
15,05° 1,500114,73°1,619313,67°
26,85° 1,490226,36*1,608727,31°
37,26° 1,481537,07°1,598936,45°
acid sulfuric de cinci concentrații
8 tStS
1,7558 16,57°1,782317,55°1,8009
1,7414 27,97°1,769727,96°1,7897
1,7316 40,08°1,757039,68°1,7774
0°
Din aceasta deducem că următorii coeficienți medii de modificare a sp corespund datelor S. greutăți K și determinanți de dilatare k, la temperaturi de la 15 la 40 °:
S^= 1.513 1.6331.7701.8001.820
10000Æ = -8,37 -9,13-10,64-10,77-10,65
lOOOOZc = 5.53 5.596.015.985.85
Comparând aceste concluzii cu datele lui Kremers (§ 33), vedem o asemănare completă a rezultatelor. Și prin urmare, servind drept confirmare a observațiilor lui Kremers, numerele lui Grotrian nu oferă nimic nou. in orice caz
mai puțin să dăm primele observații ale lui Grotrian ,
acolo unde sunt date
interes şi greutăți și pentru trei temperaturi:
P = 10,00 20,57 30,70 40,07
n= 2,04 4,76 8,14 12,28
t st8t st8
9,72° 1,06949,65°1,148510,37° 1,22929,64°1,3116
19,70° 1,065418,42°1,143319,43° 1,222919,71°1,3040
39,17° 1,056340,01°1,129539,52° 1,208540,97°1,2878
oθZ ¿4° = 1,0721 1,1548 1,2364
1,3197

0°
Și, de asemenea, pentru p = 66,30 sau n - 36,14; S= 1,5806 primit:
t = 9,74° 18,3840,01°s = 1,57191,56401,5439
10° 10000A = 3.25.35.66.05.7
30° = 4.35.65.75.85.9
Valorile derivate ale lui k sunt foarte apropiate de cele ale lui Kremers și Marignac și, prin urmare, ne putem limita la a indica datele lui Grotrian ca fiind în acord cu alte observații mai complete referitoare la expansiunea soluțiilor de acid sulfuric.
Ostwald (J. prakt Chem., 16, 385, 1877) pentru acid sulfuric, 1 conţinând la 1000 g de soluţie dintr-o particulă gram de acid sulfuric
200
loturi sau 49 g avand ud. greutate1^ (în vid) 1,03265, dă următoarele modificări ale volumului v cu temperatura:
d 20° - 1,03265;0°20°40° 60°
P = 4,9v = 11,0044771,012033 1,021966
S —- 0 40 — 1,0354710°30°■50°
n = 0,946 10000A == 2,233,71 4,76

Numerele Ostwald confirmă observațiile lui Marignac (§ 34) cu privire la o soluție în care n = 1 și, prin urmare, este suficient să ne ghidăm în derivarea de numerele Kremers și Marignac pentru toate soluțiile, de la apă la H_2SO_4.

§ 36. Winkler a susţinut o serie de observaţii privind densităţile şi expansiunile acidului sulfuric fumant. Le-am luat din Die Massanalyse a lui Winkler (Freiberg, 1883, p. 93). Nu este indicat si ramane de aflat la ce temperatura se ia apa ca unitate si daca s-a facut o corectie la cantarirea in aer. Iată datele originale Winkler pentru sulfuric

1 Iau media a patru date Ostwald strâns legate
(1. p., precum și 18, 328) pentru bătăi. volumele de soluție.

acizi, iar rgo înseamnă procentul de sulfuric anhidridă SO_2:

15°	20°	25°	30°	35°	
d = 1,8417	1,8371	1,8323	1,8287	1,8240	Pi = 76,67
1.8427	1.8378	1.8333	1.8295	1.8249	77.49
1.8428	1.8388	1.8351	1.8302	1.8255	78.34
1.8437	1.8390	1.8346	1.8300	1.8257	79.04
1.8427	1.8386	1.8351	1.8297	1.8250	79.99
1.8420	1.8372	1.8326	1.8281	1.8234	80.46
1.8398	1.8350	1.8305	1.8263	1.8218	80.94
1.8446	1.8400	1.8353	1.8307	1.8262	81.37“
1.8509	1.8466	1.8418	1.8371	1.8324	81.91
1.8571	1.8522	1.8476	1.8432	1.8385	82.17
1.8697	1.8647	1.8595	1.8545	1.8498	82.94
1.8790	1.8742	1.8687	1.8640	1.8592	83.25
1.8875	1.8823	1.8767	1.8713	1.8661	83.84
1.8942	1.8888	1.8833	1.8775	1.8722	84.12
1.8990	1.8940	1.8990	1.8830	1.8772	84.3?
1.9034	1.8984	1.8930	1.8874	1.8820	84.67
1.9072	1.9021	1.8950	1.8900	1.8845	84.82
1.9095	1.9042	1.8986	1.8932	1.8866	84.99
1.9121	1.9053	1.8993	1.8948	1.8892	85.14
1.9250	1.9193	1.9135	1.9082	1.9023	85.54
1.9290	1.9236	1.9183	1.9129	1.9073	85.68
1.9368	1.9310	1.9250	1.9187	1.9122	85.88
1.9447	1.9392	1.9334	1.9279	1.9222	86.51
1.9520	1.9465	.1.9402	1.9338	1.9278	86.72
1.9584	1.9528	1.9466	1.9406	1.9340	87.0?
1.9632	1.9573	1.9518	1.9457	1.9398	87.46
Hristos.	Hristos.	1.9740	1.9666	1.9740	88.00

Pentru a reduce aceste cifre la norme general acceptate, remarcăm, în primul rând, că compoziția acidului normal H_2SO_4 corespunde conținutului de 81,63% anhidridă, acid pirosulfuric $H_2S_2O_7$ 89,88% SO_3 și, prin urmare, tabelul Winkler, neatingând $H_2S_2O_7$r. , dă o densitate cu un conținut de apă mai mare decât în hidratul normal, dar mai puțin decât în cel mai puternic acid sulfuric (c \u003d 1388, η \u003d 312), care se găsește în Kremers.

Prin urmare, ne putem ghida pentru comparație numai de datele lui Marignac pentru acid sulfuric normal (§ 34, m = 0) H_2SO_4. Îi dau oud. greutate raportată la apă la 4° și corectată pentru cântărire în aer.
15° = 1,8372; 20° = 1,8321; 25° = 1,8271; 30° = 1,8221
Pentru același acid H_2SO_4, tabelul de interpolare Winkler (p = 81,63) oferă densitatea:
15°= 1,8479; 20° = 1,8425; 25° = 1,8382; 30°= 1,8333
Diferența dintre aceste și alte numere este aproape constantă, schimbându-se doar de la 0,0104 la 0,0112. Această constanţă arată că ud. Greutățile Winkler sunt legate de apă la o temperatură constantă. Dar chiar dacă presupunem că apa la 20 ° este luată ca unitate, adică să presupunem că corecția sp. greutatea de a reduce la gol si la udare in 4° = - 0,0042, atunci tot asa, eterogenitatea depaseste orice posibilitate de posibile erori. Este evident din cursul observațiilor lui Winkler și, trebuie să ne gândim, judecând după minuțiozitatea studiilor acestui celebru om de știință de la Freiberg, că datele au fost produse cu mare acuratețe și chiar dacă ud. greutățile au fost determinate de un hidrometru, oarecum verificat, nu se poate aștepta acea eroare de 4-0,005, care s-a dovedit aici în bătăi. cântare. Prin urmare, având în vedere că tabelul Winkler este destinat practicării, rămâne o posibilă explicație - impuritatea acidului original sau, cu alte cuvinte, că numerele Winkler se referă la acidul din fabrică care conține impurități. Această presupunere este pe deplin justificată de numerele Winkler. Deci haideți să luăm o altă cale. Vom vedea în scurt timp că acidul sulfuric normal H_2SO_4 crește în bpm. greutate, nu numai din adăugarea anhidridei sulfurice, ci și dintr-o cantitate mică de apă, până când cantitatea acesteia depășește 2 ° / 0, așa cum arată fără îndoială informațiile moderne despre acest subiect. Aceasta arată că H_2SO_4 are cea mai mică sp. greutatea dintre soluțiile de SO_3 și H_2O apropiate acestuia în compoziție. Conform tabelului

Cea mai mică bătaie a lui Winkler. greutatea pare a fi caracteristică, la toate temperaturile, unui acid care conține aproximativ 80,94% SO_3. Evident, așadar, în locul numărului de 80,94%, ar trebui să se pună 81,63% SO_3, deoarece acesta corespunde cu H_2SO_4 și cu cea mai mică sp. greutate. Cea mai mică densitate conform tabelului Winkler este:
15°= 1,8398; 20°= 1,8350; 25° = 1,8305; 30° = 1,8263
Diferența lor față de numerele Marignac pentru H_2SO_4 este:
15° = 0,0026; 20° = 0,0029; 25° = 0,0034; 30° = 0,0042
Această diferență este în limita posibilelor erori în determinarea bătăilor. greutățile se explică prin următoarele ipoteze, care, mi se pare, pot fi pe bună dreptate presupuse: 1) să presupunem, în primul rând, că Winkler nu și-a corectat numerele în raport cu cântărirea în aer, ceea ce este ușor de presupus, deoarece a numit tabelul său pentru uz tehnic la producția de acid sulfuric fumant, iar în tehnologie, cel mai adesea, nu fac corecții pentru cântărirea în aer. Apoi din toate numerele sale pentru H_2SO_4 trebuie să scadă 0,0010 (§ 11); 2) facem a doua ipoteză că a luat apă la 15° ca unitate, apoi încă 0,0016 trebuie scăzut din numerele Winkler (§ 12). Foarte des, mai ales în studiile tehnice ale oamenilor de știință germani, exact 15 ° este considerată temperatură normală și, în plus, Winkler își începe tabelul cu ea, ceea ce oferă într-o oarecare măsură o indicație asupra normei pe care a adoptat-o; 3) În fine, să presupunem că Winkler, luând ca normă 15°, nu a făcut corecții pentru instrumentele din sticlă expandată în care a

făcut determinările sale de ud. greutăți, ceea ce este adesea permis și în studiile tehnice. Apoi toate ud. greutatea Winkler trebuie împărțită la 1 - az și înmulțită cu 1   a15, unde a este coeficientul de dilatare al sticlei, cca.
cue la 0,000027. Aceasta dă la /0 o corecție apropiată de -da (t - 15); la 20° it = -0,0002, la 25° = -0,0005, la 30° it = -0,0007. Introducând corecții la numerele Winkler pe baza acestor trei ipoteze, obținem cea mai mică sp. greutate, este-

corectat pentru cântărire în aer și legat de apă la 4°:

ÿ= 1,8372; Ş = 1,8322;   1,8274; ^=1,8230

După astfel de corecții, diferența dintre aceste numere din datele lui Marignac pentru H_2SO_4 la temperaturile corespunzătoare este egală cu:

0,0000   0,00010,00030,0009

Diferențele atât de mici, justificând într-o oarecare măsură ipotezele făcute, ne fac să credem că analizele lui Winkler i-au dat un procent de SO_4 mai mic decât în realitate, și tocmai în raportul de 80,94 la 81,63 sau 1 la 1,0086. Fără să intru într-o analiză a motivelor acestei abateri și să mă gândesc că ar putea fi explicată prin impurități și metode de analiză descrise de Winkler în lucrarea sa menționată mai sus, am adăugat direct celor trei ipoteze de mai sus pe cea de-a patra, referitoare la titrul de acizi și a înmulțit toate procentele cu 1,0086. Pentru ca numerele Winkler corectate să fie comparabile în mod convenabil cu numerele altor observatori, am exprimat compoziția soluțiilor prin formula SO_3 4-m1H_2O. Este evident, în primul rând, că m = m1 - 1, dacă soluțiile sunt exprimate prin formula H_2SO_4 4 "mH_2O, așa cum sa făcut mai devreme, și în al doilea rând, judecând după formula, mD8: 80 = 100 - pQ: p0, unde pQ este adevăratul, conform a patra ipoteză a noastră, procentul de anhidridă sulfurică, iar din moment ce acesta p0 = 1,0086 unde este procentul dat de Winkler, atunci m1 = -4,444   .

Numerele astfel calculate sunt date în tabelul următor. Pentru a reduce numărul de cifre, mediile sunt luate din fiecare trei1 numere Winkler adiacente. Acest lucru este posibil nu numai datorită apropierii numerelor învecinate, ci și pentru că, în limita erorilor posibile și probabile, presupunerea unei medii în numere apropiate nu poate duce la o creștere a erorii.

1 Doar ultimul rând este luat ca media a doi, fără a ține cont de acidul care cristalizează deja la 20°.

mai degrabă, va duce la scăderea acesteia, deoarece erorile observațiilor individuale vor fi netezite în medie. Datele pentru primele șase concentrații nu sunt date deoarece se referă la acid sulfuric puternic, dar nefumos, iar numerele Winkler sunt de interes doar pentru acesta din urmă.

™1	ç15° S 4^Q	20°ç	25° S^ç	30° S 4^ç	35°
0,97	4,8425	1,8377	1,8328	1,8284	1,8232
0.88	1.8660	1.8609	1.8558	1.8506	1.8456
0.80	1.8909	1.8855	1.8798	1.8739	1.8681
0.75	1.9040	1.8987	1.8923	1.8868	1.8807
0,71	1,9193	1,9132	1,9072	1,9019	1,8959
0,66	1,9417	1,9359	1,9296	1,9233	1,9167

0.61 1.85801.95211.94601.93971.9331

Aceste numere fac posibilă cunoașterea, desigur, prin expolro 0° vaning, ud. greutate la Expolation prin urmare este posibil aici ca diferența dintre bătăi. greutățile corespunzătoare unei schimbări de temperatură de 5° se modifică puțin și destul de regulat. De exemplu, pentru primul și ultimul acizi, aceștia sunt egali în zece miimi:

48 494452
59 616366

Astfel, este alcătuit următorul tabel, unde sunt date bătăile. greutăți la 0, 20 și 40°, corespunzătoare conținutului fiecărei zecimi dintr-o particulă de apă. Și în funcție de aceste date, sunt derivate și valorile determinantului de extensie. Pentru ușurință în comparație, conform datelor lui Marignac, sunt date numere pentru acidul normal H_2SO_4, în care m1 = i:

t =0° t = 2°t = 40°10°30°
= 1 t° S ξó U5291,83211,812310000Λ = 5,615,32
0.9 1.87731.85651.83525.65.3
0.8 1.90751.88551.86285.85.6
0.7 1.94301.91951.89506.16.3
0.6 1.97931.95491.92906.26.5

Aceste cifre arată că acidul sulfuric fumant, fiind mai greu decât apa, se extinde aproape în același mod ca și acidul sulfuric puternic, iar pe măsură ce conținutul de anhidridă crește, expandabilitatea crește și devine aceeași ca la lichidele obișnuite, adică determinantul de expansiune crește odată cu creșterea. temperatura și nu scade, ca în acidul apos puternic. Cu toate acestea, deoarece rezultatul nostru este obținut printr-o serie de ipoteze, acesta poate dobândi valoarea de certitudine doar printr-un fel de verificare.

O astfel de verificare este dată de observaţiile lui W. Kohlrausch, plasate în Annals of Wiedemann (77, 82, 1882). El a determinat la 18 ° bătăi. greutatea acidului sulfuric tare și a soluțiilor sale cu un conținut mic de apă și anhidridă sulfuric, exprimând compoziția ca procent de H_2SO_4, iar pentru cinci astfel de soluții a determinat modificarea sp. greutate cu temperatura și anume pe baza bătăilor. greutate la 18°. Dacă aceasta din urmă este semnificativă, atunci ud. greutatea la t va fi = E18 [1 - β(t - 18)] conform modului de exprimare al lui V. Kohlrausch. Oferă exact compoziția, valorile β și sp. greutate la 18°:

p = 96,00% 96,87% 98,00% 99,98% 101,12% IPSO*
6'18= 1,8372 1,83851,83791,84221,8610
β = 0,00055 0,000550,000550,000570,00057

Fără oprire peste ritm. ponderi, pentru că vom analiza mai departe acest subiect, observăm doar că autorul însuși spune direct că în oud. scale, vă puteți aștepta la o eroare de + 0,0002. Prin urmare, în β se pot aștepta erori de până la + 0,00002 dacă limita de aplicabilitate a datelor β este determinată la temperaturi de 18 + 5°. La acest grad de acuratețe, numerele lui W. Kohlrausch sunt de acord cu datele lui Marignac și Winkler. Pentru a face o comparație, este suficient să spunem, în primul rând, că β lui Kohlrausch, în cadrul erorilor sale, este identică cu determinantul extensiei k la 18°,1

1 Strict vorbind, pentru 18° Λ = β·^, unde oq este ud. greutate la 0°. Dar coeficientul iÿ 2g

¿r-aproximativ = 0,99 și, deoarece precizia în β nu este mai mare de 0,04 din valoarea sa, putem lua Λ = β.

36 D. I. Mendeleev

în al doilea rând, că din p procentul de H_2SO_4 dat de Kohlrausch, este ușor de găsit mx în formula SO_3 - |

R . 08163:100 = 80: (80 Ts-tg 18), de unde

”=4·HHμβ-ι)·

Prin urmare, dacă p = 101,12, atunci m1 = 0,94. Potrivit lui Winkler, pentru mn1 = 0,94 și pentru t = 18° ar trebui să ne așteptăm la același determinant de expansiune ca pentru acidul normal și aproape de 0,00056. Este exact ceea ce dă Kohlrausch, care confirmă, deși într-o oarecare măsură, validitatea concluziilor pe care le-am tras din numerele Winkler.1

§ 37. Acum putem face un rezumat al datelor privind expansiunea soluțiilor de acid sulfuric, ținând cont de concluziile din observațiile lui Marignac, Kremers și Winkler. Consider că numerele Marignac sunt cele mai de încredere și, prin urmare, le acord o greutate dublă [43] în comparație cu Kremers atunci când trebuie să luăm media. Numai acele numere și sunt date cu două zecimale, care corespund observațiilor lui Marignac, altele cu o zecimală, numărând, desigur, nu valorile absolute ale lui Λ, ci înmulțite cu 10000:

P	t = 10°í = 30°t = 50°t =70°t =90°ç0°
0.0	H2O1 OOOOAr = 0.853.04.55.86.60.99987
2,65	m = 20021,613,56———1,0192
5.16	1002.253.824.75.76.31.0372
9.82	503.334.315.05.66.21.0716
17.88	254.765.045.35.66.01.1336

1 Cred că nu este de prisos să spun că nu aș aminti deloc observațiile incomplete și evident imperfecte ale lui W. Kohlrausch asupra expansiunii acidului sulfuric, conform principiilor de prezentare adoptate de mine, dacă nu ar fi utile pentru confirmarea lui Winkler. observatii.

2 Procentul de H_2SO_4 este legat de cantitatea parțială de t de apă (în formula $H_2SO_4 + tH_2O$) prin ecuația 9800 = p (98 + 18zn), de unde

100 5,4444 (100-r)

p- 1 + t 0,18365 't ~ p

P	t = 10°t = 30°t = 50°t = 70°t = 90°çθ_° s 40
24.62	2 t = 16 j5.45.55.55.75.81.1870
30.34	*45.75.75.65.65.71.2345
35.25	105.775.715.65.65.61.2760
40,50.	85.75.75.65.55.41.3229
47.58	65.65.65.45.35.21.3886
52.13	55.635.42———1.4306
57.65	45.65.35.35.25.11.4889
73.13	25.85.65.45.35.21.6655
84.48	16.26.05.85.75.51.7943
91.59	0.55.85.65.45.45.21.8435
100	H2SO4 10000Æ= 5.615.32———1.8528
103,8	1 = -55,85,6———1,9075

107,9   2 - 56,26,5———1,9793
Aceste date sunt reprezentate grafic pe ordonate sunt 10.000 k, și graficul atașat cu abscisa indicând procentele de H_2SO_4. Prin Modificarea determinantului de expansiune k (ordonate) al soluțiilor de acid sulfuric în procente (abscise) de H_2SO_4 pe baza unui set de observații cunoscute.
36*

puncte individuale date prin experimente, se trasează poate curbe subțiri, care fac posibilă găsirea unui determinant pentru soluții intermediare și reglarea erorilor inerente observațiilor.
Pentru apă, determinantul de expansiune k crește rapid cu temperatura. Adăugarea acidului sulfuric în apă, precum și a sărurilor, crește k pentru temperaturi mai mici decât cele caracteristice, și scade pentru cele mai mari, astfel încât încetul cu încetul, cu creșterea conținutului de acid sulfuric, determinantul de expansiune se apropie de constanță, adică. rămâne unul și același la temperaturi diferite. Aproape de 30°/o H_2SO_4 se realizează această constanță, adică se obține o soluție care urmează exact expresia: 5 = % - Kt =   (1 - kt), unde k este o valoare apropiată de 0,00057. Care
tocmai compoziţia corespunde unei asemenea constanţe a determinantului expansiunii — acum este imposibil de spus cu acurateţe, deoarece în apropierea acestei compoziţii, k variază puţin, nu numai cu o modificare a t, ci şi cu o modificare a lui. compozitia. Datele experimentale indică clar că la 77i = 16 valorile lui k cresc cu t, în timp ce la u = 8 ele scad aproape în aceeași măsură, dar rămân constante lângă m = 12, astfel încât constanța lui k corespunde unei compoziție apropiată de $2H_2SO_4 25H_2O$, corespunzătoare la 30,34 %. Procedând astfel, trebuie mai întâi remarcat că deja, judecând după datele lui Perks (§ 31) și Kopp (§ 32), ne-am putea aștepta la o constanță de k atunci când atinge o valoare între 0,00055 și 0,00057, adică astfel încât să fie caracteristică apei în jur de 70°. Așa s-a dovedit când am studiat detaliile. Pe de altă parte, studii ample ale lui F. și W. Kohlrausch1 asupra conductivității galvanice a soluțiilor de acid sulfuric arată că aproape de aceeași compoziție (p = 30,4) se atinge cea mai mare conductivitate [44] a curentului între toate soluțiile de acid sulfuric *
Pentru mine, nu există nici cea mai mică îndoială că studiul soluțiilor ar trebui, în primul rând, să conecteze cele mai diverse
1 Concluziile pot fi văzute în Annal en (26, 206, 1885) a lui Wiedemann.

proprietățile fizice și chimice ale substanțelor într-o astfel de conexiune generală, pe care mintea le-a văzut de mult timp, dar care este convenabil de prins în soluții, în al doilea rând, că numai prin studiul multor proprietăți ale soluțiilor se poate face o judecată sigură cu privire la structura lor chimică . Cu toate acestea, după ce am indicat aici în treacăt legătura dintre expansibilitatea cu conductivitatea galvanică, consider imposibil, din cauza naturii acestei cercetări, să nu intru în dezvoltarea și generalizarea acestei abordări particulare și nici să nu mă oprim în detaliu și peste tot asupra conexiunii. a diverselor proprietăți cu expansiune și modificare

a densității și, prin urmare, [făcând pe alocuri indicații ale conexiunii reciproce a proprietăților soluțiilor, voi avea în vedere doar scopul principal al studiului - ud. greutățile soluțiilor și modificarea acestora cu compoziția și temperatura.
Deci, pornind de la apă la H_2SO_4 12 H_2O, soluțiile de acid sulfuric se extind ca soluțiile de sare comună. Totuși, nici în soluția cea mai saturată, nu atinge (și nu este evident dacă este realizabilă) constanța determinantului de dilatare și aici se ajunge la aproximativ 30,3% H_2SO_4. Pentru toate soluțiile mai puternice decât cele indicate, până la acid foarte puternic fumant (până la aproximativ $3H_2SO_4 2SO_3$), toate soluțiile se extind astfel încât pentru fiecare dintre ele, odată cu creșterea temperaturii, valoarea lui k scade. Viteza acestui lucru. scade, incepand de la $H_2SO_4 12$ - H_2O, creste pe masura ce se apropie de dihidratul $H_2SO_4 H_2O$. În același timp, valoarea absolută a lui k, mai întâi în scădere ușor (aproximativ la $H_2SO_4 4H_2O$), apoi în creștere, atinge valoarea maximă la toate temperaturile în timpul formării acidului sulfuric dihidrat $H_2SO_4 H_2O = H_4SO_5$ (m = 1). Mai mult, desenul (tot § 33), aparent, arată că acest maxim este exprimat destul de clar, mai clar decât compoziția corespunzătoare constanței lui k. Deoarece hidratul de H_4SO_5, în primul rând, cristalizează separat și ușor; în al doilea rând, corespunde compoziției multor săruri care conțin o parte de apă dificil de izolat, de exemplu, $MgSO_4 H_2O$ și, în al treilea rând, deoarece apare clar și în alte proprietăți, nu există nicio îndoială aici.

că în fenomen sunt implicate însăşi forţele care provoacă formarea anumitor compuşi chimici.1
Cu un continut de SO_3 mai mare decat in dihidrat, solutiile de acid sulfuric reprezinta din nou o scadere atat in natura modificarilor in /s cat si in valoare absoluta. Acesta din urmă atinge valoarea sa cea mai scăzută în apropierea hidratului normal de H_2SO_4. În spatele acestuia, adică spre acidul sulfuric fumant, valorile lui k cresc din nou. Dar unde se află exact minimul nu este clar, din lipsa unor studii detaliate: cu H_2SO_4 sau cu acel acid care conține aproximativ 2 °/0 de apă, care se obține prin evaporare și distilare și este cel mai puternic corp dintre toate soluțiile învecinate. Mi se pare că tocmai pentru aceasta din urmă (2% apă în exces față de H_2SO_4) este cel mai probabil să ne așteptăm la cea mai mică valoare a lui A, mai ales că, după cum vom vedea mai jos, corespunde celei mai mari sp. greutatea dintre soluțiile adiacente.
La fel ca pentru soluțiile de sare obișnuită (Sec. 20), valorile lui k reprezintă o dependență aproximativ hiperbolică de m, așadar aici, pentru soluțiile slabe, aceeași dependență este aplicabilă în prima aproximare, de exemplu, la 0° *.
• K - U. ou
= 0,11 0,006 τη, la 90°: θ θ _^ = 1,04-]-0,025 τη. Și, în ceea ce privește
soluții sărate, pentru soluții slabe de acid sulfuric, temperatura caracteristică (§ 17) poate fi considerată neschimbată cu concentrația). Dar ambele aceste aproximări la realitate sunt
1 Mai mult, trebuie remarcat faptul că $H_2SO_4 H_2O$ hidrat este încă incomplet
posibil, judecând după cunoștințele noastre actuale despre acest subiect.

Dacă acidul sulfuric este exprimat prin formula $SO_2(OH)_2$, atunci devine evident
că este, așa cum ar fi, un acid anhidridă, care cu $2H_2O$ dă doar hidratul cel mai complet posibil: $S(OH)_6$ \u003d $H_2SO_4 2H_2O$, prin urmare H_4SO_5 este un hidrat intermediar al $SO(OH)_4$. Desigur, nici SH_6 nici
SH_4, dar, după cum știți, tinde să dea, dacă nu SCI_6, atunci SCI_4, un corp foarte fragil, dar având propria sa independență în aceeași măsură ca SCI_2.
În formarea hidraților $S\hat{O}_2(OH)_2$ și $SO(HO)_4$, așadar, este vizibilă aceeași tendință, care este caracteristică atomilor elementari de sulf, și sunt fragili, cel puțin într-o măsură diferită de SCI_2 și SCI_4.

se atașează la soluții care conțin mai puțin de $12H_2O$ per H_2SO_4. De aici, mi se pare, deja putem deduce că pentru determinantul de extensie, ca și pentru ud. greutăți (și alte proprietăți), un anumit grad de simplitate, observat (sau doar aproximativ corect) în soluțiile care conțin multă apă, nu constituie adevărata lege a fenomenelor de dizolvare, ci nu este altceva decât o primă aproximare, în funcție de predominanța masei de apă.
Cel mai important este să acordăm atenție faptului că studiul modificărilor determinantului de expansiune indică doi compuși specifici: H_2SO_4 sau o soluție foarte apropiată de acesta, care diferă ca efervescență relativă, și $H_2SO_4H_2O$ - reprezentând maxim. Dar acești compuși definiți se remarcă în multe privințe prin trăsăturile lor clare și caracteristice. Evident, aceasta înseamnă că studiul determinantului de extensie, ca și studiul oricăror alte proprietăți, poate indica anumiți compuși chimici între soluții. Această indicație este exprimată prin faptul că, cu o anumită compoziție, se realizează o astfel de modificare a proprietăților care constituie un punct singular marcat clar în curbă care exprimă dependența unei proprietăți de o modificare a compoziției.
Pe de altă parte, este evident că corpurile intermediare, de exemplu, toate soluțiile slabe, nu pot fi considerate comparații ale apei cu un anumit compus, de exemplu, cu $H_2SO_4H_2O$. Într-adevăr, la 10° pentru apă, $k = 0,00008$, pentru $H_2SO_4H_2O$, $k = 0,000062$, iar toate soluțiile intermediare au k valori între limitele indicate. Dar în interval există un maxim de aproximativ $mn = 10$ și un minim de aproximativ $mn = 5$, ceea ce nu s-ar întâmpla dacă soluțiile slabe ar conține doar apă și $H_2SO_4H_2O$. Același lucru se poate spune despre ipoteza conținutului de H_2SO_4 sau SO_3 sau alt compus din soluții. Chimia s-a exprimat aici, așa cum se exprimă adesea în alte cazuri, prin formarea mai multor compuși definiți, repartizați într-un mediu de diverse relații între corpurile care formează soluția.

§ 38. În termeni practici, valorile determinantului de dilatare discutate mai sus fac posibilă derivarea directă a volumelor corespunzătoare temperaturilor și determinarea modificării sp. greutate cu temperatura. La aceasta din urmă vom reveni, după ce am studiat schimbarea oudului. ponderea cu compoziția, iar în ceea ce privește modificarea volumelor, observăm că la § 20 este dată o metodă de găsire a volumelor,

când se cunosc determinanţii.
Dar cred că nu este de prisos să explicăm încă o dată aceste relații prin exemple, mai ales că pentru acidul sulfuric putem lua trei soluții caracteristice, pentru care k crește cu temperatura,
scade cu ea și rămâne constantă, adică atunci când este în egalitate este pozitiv, sau egal cu zero, sau negativ, după cum vedem: 1) pentru H2SO425H2O, deoarece pentru acesta 10000Æ = 4,59—|—0,015/ este foarte aproape de realitate; 2) pentru o soluție de H2SO412^H2O, putem lua 10000 / s = 5,66, iar 3) pentru H2SO4H2O puneți 10000 A: = 6,28 - 0,0088 /. Deci cum, în funcție de stare și de modul de a-? ds »
mers, la =-----, apoi, prin integrare, știind că i =
= a-\-bt și că la 0° se ia volumul = 1, obținem mai întâi: t 1
£ = 6^(1 - la - y bt2), și atunci ce r? = „—
tabel de modificare a volumului:
αί_4&í2)-şi prin urmare
usor de compus

H2SO<mH2O		0°20°40°60°80°100°
t = 25	* v =	100001009610199103121043310564
12,5		100001011410232103521047410600
1		100001012510250103741049810620

Pe lângă această remarcă, care ne permite, după luarea în considerare a determinantului de dilatare, să nu vorbim în mod specific despre modificarea volumelor, consider că nu este de prisos să subliniem că pentru acidul sulfuric - pentru multe soluții, dacă k nu este constant, atunci în limita de eroare a definițiilor convenționale, modificările acesteia pot fi exprimate printr-o ecuație liniară k = a-]-bt. Dacă este permis, atunci nu numai S și V se găsesc ușor din constantele cunoscute a și b, ci și invers, aceste constante a și b sunt căutate ușor și precis.

t2 it = r>2, apoi pentru j valoarea
sunt calculate pe baza a trei date experimentale. Trebuie să ai trei bătăi. greutăți sau trei volume pentru ¿2 și z3. Dacă volumul la 0° = 1, atunci, desigur, două date sunt suficiente. Să se dea, de exemplu, că la 0° volumul = 1, la ¿1=r?1 și la
k \u003d - - - și la o temperatură
h 4~ <2
2 *
medie între tY și ¿2, adică pt
J_ £ u - Y2 * 2 - * 1
» S ï - S 2 sau k \u003d -Õ-4------------la .
*$o(*2 - il)
În gradul de acuratețe la care cea mai bună dintre definițiile existente ale ud. greutatea soluțiilor, și anume, ± 0,0003, și în acel interval de temperatură limitat (nu mai mult de 40-60°) în care dorim să stabilim fiabilitatea datelor, este foarte posibil să acceptăm că <Y = 50 (1 - la - t - bt * 2), deoarece nu numai pentru soluții puternice, ci chiar și pentru apă în sine, o astfel de expresie se dovedește a fi suficientă. Într-adevăr, să presupunem că are cea mai mare densitate la 4°, apoi ó'=lt și la 20° S = 0,99826 (§ 12). Deoarece la 4° k \u003d 0, prin urmare, a \u003d - 46. Prin urmare, avem două ecuații, pentru 4 ° și pentru 20 °: 1) 1 \u003d 50 (1 - J- 16fe - 86) și 2) 0,99826 \u003d 0 *0 (14-806 - 2006), de unde 6 = 0,00001438 și 50 = = 0,99988 și, prin urmare, 10000¿ = - 0,5752 -ψ- 0,1438*:

S = 0,99988 (1 + 0,00005752r - 0,00000719r2).
0o
4o
10°
20°
25°
Prin experiență.
Conform formulei
5 = 0,99987
0,99988
1
1
0,99974
0,99974
0,99826
0,99826
0,99714
0,99682
Diferența dintre experiment și ipoteza chiar și pentru apă nu depășește, prin urmare, eroarea de ± 0,0003 față de datele uzuale pentru sp. greutățile soluției. Prin urmare, pentru ei, se poate lua k = aj-bt, deoarece pentru ei 6 abordări
la zero.

§ 39; Trecând la cercetările privind densitățile soluțiilor de acid sulfuric, mă voi limita la o analiză a datelor din ultimele timpuri, lăsând deoparte, din multe motive, datele unor foști cercetători precum Dalton, Vauquelin, Darcet și alții. Dintre datele vechi, ne vom concentra doar pe trei studii sistematice: Perks, Yur și Meisner, deoarece acestea au servit de multă vreme pentru aplicare generală atât în practică, cât și în teorie.
Perks în „Chemical essaye” (London vol. 2, 1814, p. 444),1 după ce a obținut acid sulfuric cu rezistența extremă posibilă pentru acea vreme, care avea o densitate de 1,8494, a amestecat 100 de părți în greutate (drahme) cu q părți cu greutate de apă și a determinat densitatea d la ^-°F pentru 67 de soluții care conțin din q = i
până la g = 10000 apă. Acest studiu amplu nu are egal în toată literatura ulterioară și, prin urmare, prezentăm toate datele lui Perks (marcate cu asteriscuri în el - este plăcut pentru
sensuri care constituie rezultatul direct al cântăririi):

Qd	dQd _
1	1.8484791.44733001.1776
2	1.8465861.42183401.1582
3	1.8445941.39843801.1464
4	1.84161001.38484201.1328
5	1.83871101.36324601.1240
7	1.83191201.34375001.1132
10	1.81631301.32815501.1054
15	1.78801401.31256001.0966
21	1.74311501.29886501.0898
27	1.70021601.28517001.0839
32	1.65821801.26277501.0781
40	1.61712001.24218001.0732
45	1.58792201.22658501.0693

54   1.53902401.21299001.0604
62   1.50782601.19929501.0625
70   1.47652801.187510001.0602

1 Am primit acest eseu de la biblioteca Universității din Edinburgh
Datorită grijii Prof. Krum-Maro.

Q   d9dQd
1100 1.054622501.028350001.0127
1200 1.050725001.025460001.0107
1300 1.048827501.023470001.0098
1400 1.045830001.021490001.0078
1500 1.042935001.0185100001.0068
1800 1.035140001.0166
2000 1.032245001.0146

Pentru a utiliza datele Perks, trebuie să cunoașteți conținutul
stoarcerea apei în acidul sulfuric original. Referitor la apa la 4 ° și corectând pentru cântărirea în aer, acidul sulfuric inițial al acesteia
15 55°
slot are ud. greutate = 1 * 8466 și folosind datele pentru a-și extinde bătăile. greutatea -^-=1,8472, la ξθ = 1,8633. Prin urmare, acidul lui Perks avea ud. greutate mai mare decât acidul Kremers mai mare [m = 0,320, S = 1,8525 at și chiar mai mare,
(0°\
1.8529 la -^ \, si de aceea pentru scopul nostru este mai bine sa gasim printre solutii una care ar avea ud. greutate la ^=1,0716. Eu o aleg pe aceasta. greutate, deoarece datele lui Marignac și Kremers (§§ 32, 34) în legătură cu aceasta sunt complet de acord că atunci n = 2, n = 50. Corectăm mai întâi cu privire la apa la 4 ° și la cântărirea în vid și apoi în ceea ce privește temperatura, datele Perks referitoare la g = 750, 800, 850 și 950: 1
i =   750800850950
, θθ d6Õ° f =   1,07811,07321,06931,0625
„ 15.55° - 1.07701.07211.06821.0614
S 4° -1.08281.07771.07371.0668

1 Datele pentru g = 900 sunt, în mod evident, o greșeală de tipar și ar trebui publicate din cauza nesiguranței evidente. Probabil ar trebui să fie 1.0664.

De aici, prin interpolare, obținem că ud. greutate 1,0716 0°
la corespunde cu g = 873. Și această bătaie. corespunde greutății, conform datelor lui Marignac și Kremers, n = 2 sau 9,82°/0 H2SO*. Prin urmare, la 100 de părți în greutate, această soluție conține 90,18 apă. Perks, pe de altă parte, l-a obținut din 100 de părți din acidul său normal care conținea X de apă și din 873 de apă. Prin urmare, din proporția: 100 : 90,18 = = 100873 : 873g, aflăm că era apă în 100 de părți din acidul său normal x = 4,45°/0. Pentru a verifica, același r poate fi găsit pentru Marignac dat pentru m = 5 sau p = 52,13. Pentru 15,55° sp. greutatea unui astfel de acid conform Marignac = 1,4173. Interpolând datele corectate pentru q de la 78 la 94, aflăm că o astfel de bătaie. greutatea Perks corespunde g = 86,95. Prin urmare, x = 2,54.

Acest număr este atât de diferit de cel precedent, încât numerele Perks trebuie considerate corecte numai în termeni generali, dar nu pot da un rezultat exact, chiar dacă este cunoscută compoziția acidului său normal. Acest lucru depinde probabil de faptul că acidul său original conținea și alte impurități în afară de apă. Prin urmare, nu mai iau în considerare numerele de avantaje.

§ 40. Am luat datele lui Jura din Jurnalul lui Schweiger für Chemie und Physik (35, 444, 1822). Ele sunt, de asemenea, date la 60 ° F' și se referă la apă la aceeași temperatură:

p = 100   d = 1,8485r = 65¿ = 1,5390r = 30d = 1,2184
95   1.8375601.4860251.1792
90   1.8115551.4360201.1410
85   1.7673501.3884151.1019 (?).
80   1.7120451.3440101.0682
75   1.6520401.299951.0336
70   1.5975351.2572

Concluziile lui Yura sunt: 1) că cea mai mare compresie corespunde acidului compoziției SO33H2O, care are o densitate de 1,6321 la |^ ° F și 2) că dependența densității de compoziția procentuală este exprimată prin egalitate:

lg¿=d¡ü sau P = 3501g¿·

Ambele concluzii merită să fie oprite, dar în ceea ce privește compresiunea, vom lua în considerare acest subiect în continuare, iar în raport cu egalitatea Yure, trebuie remarcat că nu are deocamdată alt sens decât pur empiric.

logic și, prin urmare, ar trebui evaluat în acord cu datele:

1030507090100
logd = 0.02860.08580.14250.20340.25800.2668
R Igd - 350350351344349375

Evident, acest coeficient, care ar trebui să fie constant, se modifică puțin, dar este totuși schimbător. Dacă egalitatea ar fi adevărată din punct de vedere empiric, atunci pentru acidul sulfuric însuși, luând coeficientul pentru 350, ar trebui să obținem ud. greutate 1,9307. Lipsită, așadar, de un sens general și strict, expresia Yurei are merit nu doar ca una dintre primele încercări de a acoperi întreaga dependență de oud. pondere pe compoziția soluțiilor de acid sulfuric, dar și în sensul că pentru soluțiile slabe ipoteza lui Yura este destul de apropiată de datele experimentale.

Pentru a face datele lui Yura comparabile cu mărturia altor observatori, și aici este necesar să găsim conținutul de apă într-un acid normal sau unul în care /? = 100.

15 550

Ud-ul ei. greutate la —, corectată pentru cântărire în aer 0° =1,8458, cu 3 GBP = 1,8625. Pentru a afla conținutul de apă din el, din nou, ca în Perks (§ 39), pornim din datele lui Marignac pentru o soluție cu n = 2 și 20. Pentru prima dintre ele, Marignac (§ 34) dă sp. greutatea la 15D5° = 1,0663, iar interpolarea datelor Yura corectate dă 9,92% pentru o soluție având această sp. greutate. Prin urmare, deoarece la m = 2 există de fapt 9,82 H2SO4, rezultă că Yura dislota normală conținea 1,01% apă. Pentru n = 20 sau /? = 52,13 Marignac dă la - bătăi. greutate 1,4173, prin urmare, fără corecție pt

cântărit în aer, la densitatea °F 1,4192. Și o astfel de densitate, conform ecuației Yura, corespunde cu 53,21%, iar conform interpolării directe a datelor Yura, 53,28. De aici rezultă, deoarece u = 20 corespunde la 52,13% H_2SO_4, acidul Jura normal conține 2,1% apă. Deși această concluzie este destul de apropiată de cea anterioară, dar din moment ce pentru un acid care conține 98 și 99% H_2SO_4, noi studii dau o densitate mai mică, al cărei acid Yura normal (și cu atât mai mult Perks), trebuie să ne gândim că și Yura a avut la eliminarea lui acid impur, care, după cum vom vedea mai târziu, are de obicei o densitate mai mare decât acidul pur. Prin urmare, datele lui Yura, având în vedere noile date mai complete, nu este util să le luăm în considerare mai detaliat.

§ 41. Același lucru este valabil și pentru datele lui Meissner, care, totuși, prezintă un interes deosebit. Iată o traducere a acelui pasaj din opera lui Gerlach (Spezifische Gewichte der gebrăuchlichsten Salzlõsungen, 35-37, 1857), care se referă aici:

„Schimbarea densității acidului sulfuric atunci când este diluat cu apă Meissner (Meissner's Araeometrie, Bd. II, p. 19) exprimată în două tabele. Într-una, provine din acid sulfuric cu o densitate de 1,842, preparat din sulfat de fier, iar în cealaltă, acid sulfuric de aceeași densitate a fost preparat din sulf într-o metodă de cameră. Meissner nu a analizat soluțiile acide rezultate, ci a determinat doar densitățile soluțiilor.”

Salcii de sulfat de fier Salcii de sulf Din sulfat de fier Din sulf
14° 1,38014°
p=100 d = 1,8421,84214° Pp = 50d = 1,393 14° P
95 1.8331.822 401.3031.293
90 1.8151.794 301.2201.213
80 1.7221.694 201.1411.136
70 1.6071.581 101.0681.066
60 1.4961.476 01.0001.000

Evident, la aceeași densitate inițială (1,842) și finală (1,000), soluțiile primului acid s-au dovedit a fi mai dense decât soluțiile de acid sulfuric obișnuit.

Pentru a verifica acest lucru, la prima vedere, concluzie puțin probabilă, Gerlach însuși a obținut acid pur în cameră cu o densitate de 11 6 °
1,84779 la ■ ■ aceeași densitate de la acid sulfuric fumos,
15°
amestecand-o cu putina apa. La (corectat pentru gol), primul a avut o densitate de 1,84342, al doilea 1,84309, prin urmare, după cum a remarcat Gerlach: „Diferența de scădere a densității cu aceeași creștere a temperaturii arată că ambii acizi au extensibilitate diferită”. 10 g din acidul camerei Gerlach de mai sus (aproape același cu cel al lui Meissner) au saturat 198,4 metri cubi. cm soluție normală de potasiu caustic (după Mohr) sau 27,471 g $Na_2CO_3 10H_2O$. 10 g de acid sulfuric menționat mai sus, preparat din fuming, au necesitat 205 metri cubi pentru a se satura. vezi soluție normală de NaOH sau 29,315 g $Na_2CO_3 10H_2O$. Prin urmare, continuă Gerlach, primul conține 97,22°/0, iar al doilea 100,45°/o H_2SO_4, sau saturația în bază a ambilor acizi de

densitate egală este raportată ca 100: 107,08. Meisner oferă un raport de 100:107,59. Din aceasta se poate observa că Gerlach a obținut un rezultat aproape identic cu Meissner. Mai departe, Gerlach scrie: „Dacă amestecați acid sulfuric fumant (densitate 1,856 la 15 °) cu aproape aceeași greutate de apă, atunci soluția are o densitate de 1,41362; din acidul de cameră (amestecat cu puțină apă) s-a obținut o soluție de exact aceeași densitate. Cu acest grad de diluție la aceleași bătăi. greutate, ambele soluții prezentau același grad de saturație. „Unde să cauți explicații pentru acest fenomen interesant și remarcabil, acum (a scris Gerlach în 1859) nu este deloc clar. Nu depinde acest lucru de faptul că sulful și fosforul, două elemente care preiau modificări alotropice atât de diferite, formează și acizi de diferite schimbări ale apei?
La această întrebare, Gerlach a încheiat analiza cazului. Și între timp, avea în mâini tot ce era necesar pentru a trage concluzii corecte din ceea ce găsise, care acum sunt complet evidente, mai ales când s-a știut că acidul sulfuric normal are o concentrație mai mică. greutate decât amestecurile sale cu mici

cantităţi de SO_3 sau H_2O. Prin urmare, este clar că această bătaie. o greutate puțin mai mare decât pentru H_2SO_4 va corespunde la două soluții: una care conține H_2SO_4 cu SO_3, cealaltă cu H_2O, iar prima va proveni din acid sulfuric fumos și apă, a doua va răspunde la amestecuri de H_2SO_4 cu apă luată în cantități mici. . Toate acestea apar clar la Gerlach în analizele sale prin titrare și ar putea fi confirmate de faptul că, diluându-și primul acid fumant cu puțină apă, Gerlach ar observa mai întâi o scădere, apoi o creștere a oud-ului. greutate, și] ajunge din nou la ceea ce era sub brațele lui Meissner și Gerlach. Îndrumarea a fost faptul observat de Gerlach că la lichefierea ulterioară, ambii acizi dau soluții complet identice. Trebuie adăugat că Marignac, după cum vom vedea mai târziu, publicase deja (în 1853) lucrarea sa remarcabilă despre acidul sulfuric normal în timpul lui Gerlach.
15°
Din aceasta rezultă că la H_2SO_4 are o densitate de aproximativ 1,840, adică mai puțin decât acizii inițiali ai lui Meissner și Gerlach și, prin urmare, totul era pregătit pentru o concluzie corectă. Dar Gerlach nu a făcut-o, desigur, pentru că la acea vreme (1859) opiniile mecanice predominante asupra soluțiilor nu dădeau niciun drept să se creadă că adăugarea de apă la acidul sulfuric ar putea crește rezistența acestuia. greutate. Acest exemplu nu este lipsit, după părerea mea, de instructiv nu numai pentru înțelegerea faptelor, ci și pentru istoria științelor exacte, deoarece arată o legătură vie între fapte și puncte de vedere asupra lor și devine evidentă necesitatea de a rezuma și generalizează datele brute ale experienţei, ceea ce uneori nu se face.experimentatori conştiincioşi. Ca observator atent, Gerlach a observat chiar faptul că extensibilitatea acidului fumos este mai mare decât cea a acidului apos la aceeași densitate. Cu toate acestea, din datele sale, valorile lui k sunt mult mai mari (0,00068 și 0,00075) decât cele ale oricui altcineva și, prin urmare, nu le folosim. Utilizare-
4 15°
consideram numai cele doua densitati observate de el la t, conform

pentru că acestea sunt primele, cunoscute de mine, observații precise ale densităților în apropierea unui acid normal.
Pentru 97,22% H_2SO_4 Gerlach dă (în vid) densitatea la 1,84342 și, prin urmare, la m = 0,156 sp. greutate 5^-= 1,8418. Pentru acid fumos care conține 82,0% SO_3 și 100,45 H_2SO_4, 15°
Gerlach oferă o densitate de 1,84309 la J50,1 și, prin urmare, la m = -0,026 15°
bate greutate la -ζó = 1,8415. Aplicând aici determinantul de extensie pe care Marignac l-a găsit pentru H_2SO_4, prin care cu greu facem o eroare perceptibilă, obținem:
t = 0,156; S^o = 1,8576; t = -0,026; 3^ = 1,8573
În ceea ce privește numerele Meissner, despre care am atins de Gerlach, nu le folosim, deoarece, judecând după comparații, nu sunt lipsite de erori în a treia zecimală, care depinde de deficiențele metodei areometrice.
§ 42. Deosebit de remarcabile sunt definiţiile sistematice făcute în 1848 de profesorul lyonian Bino şi plasate în Annales de chimie et de physique (24, 337, 348), tocmai pentru că sunt cel mai des folosite şi sunt date în continuare alături de datele lui Kolb. , pe care o vom analiza după Bino. Dacă nu mă înșel, Beano a fost primul dintre toți cei care au studiat densitatea soluțiilor de acid sulfuric, care nu aveau doar acid distilat la îndemână pentru a determina densitățile, ci și în general lipsit de impurități străine, care de obicei măresc bătaia. greutate și se găsește în acid comercializabil. Cercetătorii din perioada timpurie, având în vedere tocmai aplicația practică, au luat adesea impurități, așa cum se obține în fabrici,
1 Comparând acest număr cu datele lui Winkler (§ 36), vedem o nouă confirmare a validității concluziei noastre despre datele lui Winkler și ne afirmăm în ideea că numerele lui Gerlach și Winkler sunt corecte.

și uneori depășit. Calculul pentru a fi cât mai aproape de practică este incorect în principiu, deoarece natura impurităților aleatorii din fabrică este diferită și cantitatea lor este, de asemenea, diferită. Acest lucru este clar mai ales pentru acizii preparați prin arderea sulfului și arderea piritei, deoarece aceasta din urmă conține mult arsenic și alte impurități. Cantitatea de oxizi de azot și săruri de plumb variază de la plantă la plantă, în funcție de grija acordată producției. Și, prin urmare, luând acidul complet purificat, Vinul a dat adevărata normă pentru practica în sine. Numărul investigatorilor anteriori nu a inspirat suficientă încredere, deoarece diferă semnificativ unul de celălalt, pentru care este suficient să comparăm Perks, Yura și Meissner. Diferența lor se explică nu numai prin conținutul diferit de apă în acidul lor original, ci și prin diferența de impurități. Vino nu s-a mulțumit doar să-și rafineze norma și să o analizeze, dar pentru fiecare amestec a determinat cantitatea de sifon pură necesară pentru saturație, luând raportul corect dintre greutatea sifonului și greutatea H_2SO_4 la 1,0816. În această latură a lucrării sale, Vino însă nu merită să fie imitat, deoarece analiza fiecărei soluții a introdus noi erori și ar fi mai bine să se analizeze doar două-trei soluții, iar restul să se obțină cântărind apă și o anumită soluție . De aceea, apropo, Wine a fost nevoit să dea în definițiile

sale doar zecimi de procent, iar pentru soluțiile care conțin 60-80 ° / aproximativ H_2SO_4, densitatea crește cu 0,012 pentru fiecare procent, apoi la determinarea unei zecimi de un procent a fost posibil in ud. greutatea da doar trei zecimale. Asta face Vino. Prin urmare, eroarea numerelor sale a redus totul la bătăi. greutate, nu mai puțin de +0,001. Oud. greutățile sunt date la 0° și se referă la apă la aceeași temperatură și, deoarece reducerea la apă cu 4° dă o corecție de cel mult -0,00025, putem lua numerele Winot ca fiind cele legate de, adică pentru bătăi. greutate S. Dau toate rezultatele inițiale ale determinărilor de Vin, adică prin p procentul de H_2SO_4, așa cum se dă
m-i θ °
autor: ud. Greutățile vinului sunt date deja referite la gol la θ^.

p= 3,86% 1,028P = 67,60/01,600 1 2P = 75,5% 1,6935
7.10 1.05168.21.60878.41.729
11.7 1.08670.31.63280.21.750
17.5 1.13571.31.64384.131.792
21.4 1.16271.71.64886.61.813
32.2 1.25072.91.66388.41.828
42.2 1.33673.11.66693.51.8495
48.9 1.39973.31.667594.51.851
56.4 1.47574.21.677597.01.8545
63.4 1.553174.71.68598.51.856
Comparând aceste date cu concluzia cea mai probabilă, care va fi discutată mai jos, vedem că definițiile lui Beano sunt în general foarte fidele realității în limita exactității observațiilor sale și doar câteva date diferă de realitate cu mai mult de + 0,001.
Scopul lui Beano a fost nu numai de a oferi practicii un nou tabel de densități, mai precis, ci și de a verifica citirea lui Yura în raport cu compoziția de soluție a soluției, care reprezintă cea mai mare compresie. Pentru aceasta, Beano, în primul rând, a dedus că soluțiile care conțin de la 68 la 80% H_2SO_4 au sp. greutate, exprimată cu suficientă precizie printr-o linie dreaptă:
5 \u003d 0,788 4 "0,012r.
Apoi, expunându-și datele, a găsit pentru H_2SO_4 însuși ud. greutate 1.857. Apoi, ținând cont de modificarea volumelor, a ajuns la concluzia că cea mai mare compresie corespunde cu 75,5% IPSO1, și nu 72,1% (trebuie spus 73,13%, după cum se vede din formulă), așa cum susținea Yur, adică nu corespunde formulei SO33H2O. Această parte a operei lui Beano nu rezistă celor mai condescendente critici, nu numai pentru punctele de plecare4, ci și pentru ferestrele sale.
1 La pagina 343 [1. pp.] acest număr este citat astfel: 1,5535.
2 La pagina 343 [1. s.] pentru 67,6% bătăi date. greutate 1.599.
3 Beano notează că această compoziție corespunde aproape cu $H_2SO_4H_2O$, deși se topește puțin mai ușor. În formă solidă greutate 1.951. Acest lucru este îndoielnic.
4 Greșit, de exemplu, a fost să exploatezi beat-urile. greutăți pentru determinarea H_2SO_4, deoarece începând deja de la 93% densitatea crește relativ puțin, în timp ce anterior creșteau rapid, iar expolația însăși era îndoielnică. Mai precis, ar trebui folosit pentru a obține o sp. validă pentru H_2SO_4. greutate 1,853, după cum vom vedea mai târziu.

raționament, asupra căruia ne vom opri din motivul că și acum concluzia lui Beano este citată constant ca rezultat al cercetărilor faptice, în timp ce nu este altceva decât rezultatul unor considerații nefondate. Bino a pierdut complet din vedere erorile care sunt posibile în definițiile sale. Să presupunem că a cunoscut densitatea H_2SO_4 fără nicio eroare (și o are = - | - 0,004), totuși s-a înșelat când a determinat procentul, cel puțin cu +0,05, dacă dă doar zecimi și în bătăi. ponderea dată de el are o eroare de cel puțin +0,0005, deoarece dă doar trei zecimale. În eseul său „Despre combinația alcoolului cu apă” (1865, p. 7) [p. 17 Nast, ed.] Am arătat că dacă ud. greutatea apei = 1 a lichidului d care se dizolvă în ea și soluția rezultată 5, iar eroarea de determinare a sp. greutate \u003d g, în definiția procentului \u003d q, atunci eroarea în determinarea compresiei (la 100 de volume de substanță care apare) este egală cu
±r(^ + 1oo-P)±.5(1-1) ±0.001-ÿ,
dacă eroarea în bătăi. greutatea lichidului de dizolvare = 0,001, după cum a trebuit să recunoască Beano. Prin urmare, în determinarea cantității de compresie, Beano a avut o eroare, deloc mai mică de 70%:
± 0,0005 (n^ + 3o) ± 0,05 1,63 0,462 ± 0,033= ± 0,10;
la 75%:
± 0,0005   + 25) ± 0,05 1,69 0,462 ± 0,036= ± 0,10;
la 80%:'
± 0,0005(î^g + 20) ±0,05 1,75-0,462 + 0,040= ±0,11.
Din definițiile lui Beano rezultă că compresia la 100 de volume ale soluției care apare la 7O9/o = 10,2 volume, la 75°/0 = 10,35

volum, iar la 80% = 10,3 volum. De aici rezultă cu siguranță că definițiile lui Beano nu sunt deloc capabile să indice exact unde, între 70 și 80%, se află o astfel de soluție, în forma căreia compresia atinge valoarea maximă, deoarece în această limită întreaga diferență în valorile compresiei se încadrează în limita posibilelor erori ale observațiilor lui Beano. Prin urmare, concluziile acestui observator cu privire la cea mai mare compresie sunt nesigure. Dar nu trebuie să uităm că concluzia lui Yura, a cărei acuratețe a observațiilor o depășește cu greu pe cea de mai sus pentru Bino, este lipsită de duritate și este doar o presupunere și, prin urmare, problema celei mai mari compresii a soluțiilor de acid sulfuric ar trebui considerată încă deschisă după munca lui Bino.
§ 43. În 1864, Kolb a întreprins rezolvarea acestei probleme în disertația sa: „Etude sur les changements des volumes, qui accompagnent les combinaisons d'acide sulfurique et d'eau”. Acest eseu nu îmi este cunoscut în original, dar a fost citat de autor în articolul său publicat în Bulletins of the Muhlhausen Technical Society (1872, p. 209) și care conține toate datele raționamentului de mai sus. Articolul din 1872 a fost prezentat de Kolb Societății Mühlhausen ca răspuns la un concurs anunțat pentru obținerea de date precise privind densitățile soluțiilor de acid sulfuric. Era nevoie de aceste date, deși în acel moment erau deja colectate datele Kremers și Marignac, ceea ce ar putea rezolva problema pozitiv, dar erau într-o formă neprocesată și era incomod să le folosești în tehnologie.
Kolb, desigur, nu cunoștea aceste lucrări, iar persoanele care au acordat premiul nu le-au acordat atenție. Kolb a ținut cont doar de observațiile sale, evident mai puțin perfecte decât datele lui Marignac

și Kremers, dar, cu toate acestea, opera sa a fost încununată cu un premiu și încă servește drept ghid în tehnologie, deși, așa cum vom vedea mai târziu, nu reprezintă niciun fel. avantaje față de munca lui Bino, toate ale căror deficiențe sunt repetate de Kolb și multe sunt chiar amplificate. Deci, el scrie că prin îngroșarea directă acidul sulfuric purificat a fost adus la un conținut de 99,7% H_2SO_4. Acest lucru este imposibil, judecând după toate informațiile, începând cu Ma-

rignac (1853) și terminând cu Lunge și Nef (1883). Prin îngroșare se poate obține un acid nu mai puternic de până la 98,5°/0 H_2SO_4.
Poate că metodele analitice ale lui Kolb erau greșite. Și este mai important să subliniem că deja în 1853 Marignac a arătat imposibilitatea completă a acestui lucru cu o claritate uimitoare, dar Kolb nici măcar nu menționează acest lucru.
. După ce a preparat acid pur, Kolb i-a adăugat anhidridă sulfurică și a obținut un acid aproape normal, și anume, care conține 99,95 ° / 0 H_2SO_4. Dar chiar și aici există date dubioase, deoarece Kolb și-a încălzit acidul la 200 ° pentru o lungă perioadă de timp și este greu de crezut că, făcând acest lucru, nu a eliberat anhidridă sulfurică, dacă, după cum se știe, H_2SO_4 o eliberează din abundență. chiar și la 100 ° "0 °
Pentru un acid normal, Kolb dă densitatea exact aceeași cu cea a lui Beano, 1,857 și este evident, judecând după toate informațiile, că acest număr este mult mai mare decât realitatea (1,853).
Kolb, ca și Bino, a analizat fiecare amestec cu apă separat, dar pentru analiză a ales o metodă mai proastă decât Bino - precipitarea cu clorură de bariu. Kolb a determinat greutatea la 0° și la 100°, referindu-se la apă la 0° și făcând corecții conform cursului lui Jamen, adică corectând greutatea aerului.
p = 0,0 l° û QO= 1000' 100° <5 QO= 0,958fp== 73,30° S oo -1,668100°
■U QO

13.2	1.095	-73.8	1.671
39,6	1.310	1.24676.8	1.708
47,9	1.387	1.31679.6	1.742
56,0	1.474	1.39383.7	1.788.
65,2	1.575	1.48784.4	L795
71,9	1.650	1.56292.2	1.846
72,8	1,662	1,57194,5	—
73,1	1,666	1,575100,0	1,8571

1.577
1.583
1.618
1.649
1.687
1.693
1.749
1.758
1.763
1 Datele lui Kolb pentru soluțiile slabe (mai puțin de 50%) sunt mai mici decât realitatea, iar pentru soluțiile care conțin 70—90%, sunt apropiate de media probabilă în limita de precizie a observației de ± 0,002. Eroarea medie în datele lui Kolb este mai mare decât Beano, ale cărui observații Kolb s-a angajat să le verifice.

Din datele pentru 0 și 100°, Kolb calculează densitatea la 15°, dar o face în baza ipotezei arbitrare a unei expansiuni uniforme a volumului de la 0 la 100°, ceea ce nu este valabil nici pentru soluțiile slabe, nici pentru soluțiile puternice. Trecând dioxidul de sulf în soluții de diferite puteri, Kolb a descoperit că soluțiile slabe devin mai grele, în timp ce cele puternice devin mai ușoare din absorbția SO2.
Dizolvarea oxizilor de azot în prezența aerului ridică întotdeauna ritmul. greutatea acidului sulfuric. Cea mai mare compresie Kolb se află în apropiere de SO33H2O, așa cum au afirmat Ure și colab.
Consider că ceea ce s-a spus este absolut suficient pentru a da o idee despre stocul de date pe care Beano și Kolb l-au adăugat. Gradul de acuratețe al observațiilor acestuia din urmă, desigur, nu depășește acuratețea datelor lui Beano. Nu se poate pune problema unor concluzii exacte din datele observatorilor, dar cu toate acestea, ele pot fi extrase din Beano ca predecesor mai degrabă decât din Kolb și, prin urmare, prezint următorul rezultat al interpolării datelor lui Beano și Kolb pentru soluții de o anumită compoziție:

H2SCH + H2SCH + ÎPSO4 +	0,5H2Q		l *>4o —Clădire 1,8436 1,7938 1,665 Kolb
			1,8431 1,796 1,663r = 91,59 η = 100
2NYU Nr. O			84.48 73.1350
IPSO4 +	3NOU		1.5651.56764.4733.33
IPSO4 +	5nou		1.43161.432352.1320
H2SO4 +	10nyu		1.2761.27135.2510
H2SO4 +	50nyu		1,071-9,822
H2SO4 +100		nou	1.037-5.160/01

Dintr-o intercomparație este deja clar că numerele cel puțin unuia dintre observatori sunt nesigure, iar o comparație cu numerele Kremers și Marignac arată că, totuși, numerele Beano sunt mai aproape de punct decât numerele Kolb, deși în ambele eroarea existentă este una și uneori două unități

în a treia zecimală, care arată deja o eroare care se extinde până la zecimi de procente în compoziție, astfel încât tabelele lui Bino și Kolb nu pot servi pentru a determina cu exactitate zecimi de procente, iar pentru soluții puternice apropiate de acidul normal H2SO4, acestea include erori chiar și în procente întregi.
§ 44. Un loc remarcabil în istoria soluţiilor de acid sulfuric îl ocupă studiile lui Marignac, făcute de el în 1853 şi descrise în Annales de chimie et de physique (39, 191). Înainte de el, se credea că atunci când este încălzită, apa este în cele din urmă îndepărtată din soluțiile de acid sulfuric, lăsând H2SO4, care este invariabil distilat. Și a arătat că evaporarea apei se oprește înainte de formarea H2SO4 la un conținut de aproximativ 1,5% apă, ceea ce a găsit (1870) confirmare în lucrările lui Pfaundler și Post, care au arătat că SO3 încetează să mai fie eliberat din H2SO4 la 98,4% acid normal. Marignac a preparat acidul normal H2SO4 prin adăugarea anhidridei sulfurice la acidul condensat. Acidul, care conține într-adevăr doar H2SO4, deși cu dificultate, dar îngheață complet când este răcit, se topește la - | - 10,5 °, fumează deja la încălzire scăzută, eliberând SO3, la 338 ° dă acid sulfuric în mod clar fumant în distilat, lăsând flegmă, conţinând

apă în exces. Oud. greutatea H_2SO_4 pur este determinată de Marignac la trei temperaturi în raport cu apa la aceeași temperatură:
cu ^¡ = 1,854, cu ^¡ = 1,842, cu ^=1,834.
Aceste numere, corectate pentru greutatea în aer și în raport cu apa la 4°, dau pentru H_2SO_4:
la ^ = 1,8528, la ^- = 1,8402, la ^- = 1,8282.
Am văzut deja că observațiile de mai târziu (1870) ale lui Marignac 0° a dat numere aproape identice, și anume, de exemplu, la =

= 1,8529 (§ 34). Marignac, așadar, a fost primul care a avut acid sulfuric monohidrat cu adevărat normal în mâini, iar acest studiu trebuie considerat punctul de plecare într-o serie de lucrări precise asupra soluțiilor de acid sulfuric.
Deoarece investigațiile lui Kremers, care în multe privințe sunt foarte apropiate de cele ale lui Marignac, au fost deja trecute în revistă mai sus (§§ 32, 33), acum voi descrie cursul altor investigații referitoare la densitățile acidului sulfuric puternic, deoarece aceste lucrări sunt îndeaproape. legat de cercetările lui Marignac.
§ 45. Dacă comparăm numerele reale găsite nu numai de Wine, ci și de foștii cercetători pentru cel mai puternic acid sulfuric pe care l-au avut la îndemână și pe care l-au analizat, va fi clar că H_2SO_4 are într-adevăr o sp. mai mică. greutate decât primele ei amestecuri cu apă. Deci, Bino a primit acidul la 98,5% 0°
bate greutate = 1,856, pentru Perks, Meissner și alții, rezultatul a fost un acid puternic, de asemenea, mai greu decât H_2SO_4 normal al Marignac. Și datele lui Meissner, așa cum am văzut mai sus, au indicat în mod direct că amestecurile de H_2SO_4 cu primele cantități de apă sunt mai grele decât H_2SO_4 însuși. Dar, din câte știu eu, nimeni nu a spus clar acest lucru până când F. Kohlrausch, care în 1876 în Annalen lui Poggendorff (259, 237), studiind rezistența galvanică a soluțiilor, a determinat densitățile multor amestecuri de acid sulfuric cu apă, pornind de la acid conţinând 95,2% H2S04; Aceste tabele au arătat clar că, începând de la 100 la 98%, densitatea crește, iar apoi scade odată cu creșterea masei de apă. Judecând după articolele lui F. Kohlrausch, numărul lui de bătăi. greutățile sunt corectate atât pentru greutatea în vid, cât și în raport cu apa la 4°,1 în ceea ce privește determinarea compoziției, se
1 O astfel de consecință o deduc din expresia lui (Pogg. Ann., 159, 231) despre bătaia lui. cântare pe care le-au primit „unter d. nõtigen Korrektionen".

a fost produs doar pentru unele soluții, iar restul au fost obținute din ele prin adăugarea sintetică a unei anumite mase de apă. Tabelul atașat prezintă numerele lui F. Kohlrausch în forma în care le-a publicat:
18°
p = 100   40 8= 1,8342p = 75,00Г = 18,6°S = 1,6730
99   »1.837671.4618.6°1.6310
98   »1.838659.9517.4°1.5019
97   »1.838349.6118.6°1.3942
96   »1.837239.7918.0°1.3038
95   »1.835234.8718.3°1.2613

94 »1.832529.9218.6°1.2198
93 »1.829024.8917.5°1.1801
92 »1.824919.9517.6°1.1412
91 »1.820010.0518.3°1.0675
90 λ = 18°1,81475,0518,2°1,0334
87,52 18,5°1,80215,0217,8°1,0333
82,06 17,4°1,7556;2,5117,2°1,0164

În ceea ce privește soluțiile care conțin mai puțin de 900/o H2SO4, datele lui F. Kohlrausch nu introduc nimic nou. Pentru a fi convins de gradul de acord cu mărturia altor cercetători, calculez datele Kohlrausch pentru 0 ° și le aduc la o anumită compoziție:

0°

0,5	/> = 2,65^40 -1,0198	
1	5,16	1,0380
2	9,82	1,0721
10	35,25	1,2780
20	52,13	1,4343
50	73,13	1,6678
100	84,48	1,7952
200	91,59(тѣ = 0,2)	1,8420
500	96,46	1,8564
1000	98,26(m = Ü.l)	1,8572
2500	99,27%(m = 0,04)	1,8561

p.t.=0 H2S045=1,8530 at

Soluțiile slabe au ieșit toate la Kohlrausch cu un ritm mare. greutatea — decât cea a lui Kremers și Marignac. Dar acidul sulfuric normal al lui Kohlrausch are aproape același oud. greutate, ca la Marignac și, prin urmare, s-ar putea crede că soluțiile de la 100 la 90%, așa cum sunt preparate din acest acid pur, au fost determinate cu siguranță. Mai sus (§ 36) am avut deja ocazia să menționăm observațiile lui F. Kohlrausch (Wied. Ann., 17, 82, 1882) asupra expansiunii acidului sulfuric puternic. Dar datele lui, după toate probabilitățile, au fost prost furnizate din punct de vedere al analizei și, prin urmare, după ce le-am dat, nu consider că este util să mă opresc mai mult asupra lor (/ = 18°):

p = 96,00 H2SCH	1,8372
96,87	1,8385
98,00	1,8379
98,67	1,8372
99,08	1,8359
p = 99,43 H2SO4	1,8348
99,79	1,8381
99,98	1,8422
100,20	1,8467
101,12	1,8610

În același timp, Shertel (J. pr. Ch., 26, 246, 1882) a investigat același subiect, iar observațiile și numerele sale, atunci când sunt verificate prin alte experimente, se dovedesc a fi mai precise. Shertel scrie în detaliu că în timpul evaporării și distilării acidului sulfuric se obține un hidrat, care are cea mai mare densitate și compoziție apropiată de acel 98,5%, care a fost deja indicat de Marignac drept cel mai durabil * Densitățile lui Schertel sunt date la 0° , s-a referit la apă la aceeași temperatură și, judecând după

descriere, nu este clar că au fost corectate pentru cântărirea în aer și, prin urmare, dând numerele sale adevărate sub semnul d, le corectez în cele două rapoarte indicate și dau le sub semnul S, apoi calculând și compoziționând după formula H2SO4 C "tpH2O:
P= 98,50
98,66
99,23
99,35
0°
dçjã= 1,8570* H2SO* +0,083 H2O
I.8575 +0.074
1,8558 +0,042
1,8550 + 0,036
0°
S^ = 1,8557
1,8562
1,8545
1,8537

p \u003d 100 "0 ° -1,8540H1 2 *so4 4- -0 ° HI 5 £5 \u003d 1,85271
100,28 1,8548 - 0,0151,8535
100,57 1,8577 - 0,0311,8564
101,13 1,8640 - 0,0611,8627
101,64 1,8722– 0,0881,8709
Pentru H2SO4, Schertel a obtinut numarul Marignac, diferenta fiind de 0,0002, desigur, nu depaseste eventualele erori experimentale. Pentru ti = 0,1 sau n = 1000 conform Schertel, se dovedește (98,20%)
5 = 1,8555, după cum se poate deduce dintr-o serie de modificări ale bătăilor. greutate 0°
cu o modificare a tp. Și pentru mn = 0,04 (p = 99,27) la ~^ = 1,8542. Aceste numere sunt atât de diferite de cele care decurg din definițiile lui F. Kohlrausch, deși ambele sunt apropiate de Marignac în raport cu densitatea H2SO4, încât este necesar un nou studiu pentru a fi sigur despre sp. greutatea acizilor care conțin puțină apă față de H2SO4.
§ 46. Cu asemenea cercetări a apărut în 1883 cunoscutul profesor de chimie tehnică din Zurich, Lung, cu colaborarea lui Nef. Cercetările lor sunt publicate în Die chemische Industrie (b, nr. 2, 37, 1883). Au lămurit multe, dar au introdus multe neînțelegeri. Pe baza acestui lucru, rezuma studiul lor în detaliu.
lui Shertel îi dă ei înșiși
0°
- -= 1,8528,
1 Lunge (Veg., 17, 2714, 1884) dintr-o scrisoare
numere corectate în toate privințele pentru H2SO4 și anume: 16,9°
17,2° '
^o -= 1,8358 și = 1,8356. În consecință, Schertel nu a făcut, așa cum credeam, nicio ajustare pentru greutatea în aer. Numărul dat de el este
0°
00 = 1,8540, corecția pentru gol = -0,00102 (§ II) și corecția pentru referință la apă 4° (§ 12) -0,00024, suma ambelor = -0,00126 și, prin urmare, urmează 0°
considerați ^5 = 1,8540 - 0,0013 = 1,8527.

Prin încălzirea acidului normal la 200°, așa cum au făcut Kolb, Lunge și Nef, l-au obținut din oud. greutatea este aceeași cu cea a lui Kolb, 0° = 1,857. Acidul normal a fost preparat din apă pură și anhidridă și purificat conform Marignac prin cristalizare. Titrarea, a cărei eroare autorii o estimează la + 0,02% pentru rezultatul mediu, și la maxim ±0,1%, a dat pentru acidul purificat: 99,90, 100,13 și 99,99, în medie 100,01%. Densitatea a fost determinată de autori într-un picnometru care conține 39,2906 g apă la 15°. Picnometrul a fost umplut cu acid răcit la 8-10°, apoi acidul a fost lăsat să se încălzească până la 15° în cameră, apoi a fost cântărit, judecând după temperatura de la termometrul din interiorul acidului. Definiţia ud. Lunge singur a preluat cântarul și nu se poate să nu observăm că metoda lui de a aduce temperatura la normal este foarte nesigură, deoarece cu un timp îndelungat de încălzire în aer, nu ne putem aștepta nici la uniformitatea temperaturii diferitelor straturi. , sau absența absorbției umidității din aer, iar ambele condiții trebuie să conducă la o creștere a greutatea acidului normal, deoarece o parte din acid a trebuit să mențină o temperatură mai mică de 15 °, iar o parte să absoarbă umiditatea. La 15°, referitor la 15°, densitatea H_2SO_4 este de 1,8410, având în vedere greutatea apei de 15°
și acizi în aer. Prin urmare, ud. greutate la în vid = 1,8384. 15o
Potrivit lui Marignac în 1853, H_2SO_4 normal are sp. greutate 1,8372, conform propriilor sale date în 1870, de asemenea, 1,8372, adică Lunge avea bătăi. greutatea este mai mare decât cea a lui Marignac, F. Kohlrausch și Schertel. Aceasta este noua neînțelegere introdusă de autori în istoria problemei densităților acidului sulfuric puternic. În paragraful următor, vom reveni asupra acestei contradicții esențiale, iar acum vom completa relatarea lucrării lui Lunge și Nef. Autorii au adoptat coeficientul de schimbare a bătăilor. greutatea soluțiilor puternice de H_2SO_4 egală cu 0,0010 pe grad, ghidate de Beano și Kolb,1 dar știm deja că k,

1 Nu se referă la lucrarea lui Marignac (1870, § 34) în acest sens, deși este, fără îndoială, cea mai de încredere, dar vorbesc despre Schertel, care

și de aici coeficientul de schimbare bate. greutatea (kS) nu este constantă nici cu modificarea compoziției, nici cu temperatura pentru soluțiile puternice de acid sulfuric, apropiate de H_2SO_4, care au fost investigate de L[unge] și N[ef]. Pentru H_2SO_4 în sine, aproximativ 15°, cel mai probabil număr este 0,00103, iar la 0° 0,000106. Prin distilarea acidului sulfuric slab în spațiul gol, autorii au obținut restul unuia cu 98,66°/0 H_2SO_4, iar altul cu 98,57%, adică aici au confirmat citirile anterioare. În formă mare, au obținut prin evaporare acid cu un conținut de 98,39%, iar acidul de fabrică nu este mai puternic de 97,75%. Acidul tare din fabrică, în special pirite, cu același conținut de acid sulfuric, are o densitate mai mare decât acidul pur, deoarece conține impurități, care, totuși, se știe de mult, dar că L[unge] și N[ef] au fost susținute. printr-o comparație instructivă a bătăilor. greutăți a diferiților acizi la -15 ° gătire la:

	90%	92%	94%	95%
Sulfuric pur	1.8185	1.8294	1.8372	1.8390
Pirita de fabrică	1.8202	1.8306	1.8374	1.8397

Diferență   +0,00170,00120,00020,0007
Această* comparație arată că în realitate există o diferență, dar este nesemnificativă, iar pentru un acid obținut din sulf este neglijabilă. Pentru soluțiile diluate L[ungө] și N[ef] sugerează folosirea tabelelor lui Kolb, * 1 pentru 15 ° puternice, își oferă următoarele observații legate de -τθ-
si gol:
nu a publicat, ci doar personal Lungu a raportat definițiile sale despre expansiunea acidului sulfuric. [F]. Autorii îi reproșează lui Kohlrausch numărul 0,00055 (§ 36), nevăzând că acest număr este în esență diferit și numai atunci când este înmulțit cu ud. greutatea dă schimbarea temperaturii = 0,00055 1,85 = = 0,00102 - exact corect.
1 Dar am văzut mai sus că numerele lui Kolb merită puțină încredere, chiar și în comparație cu Beano.

p = 90,20 S-Çõ = 1,8195p = 98,396- - = 1,8406
91.48   1.827198.661.8409 1
92.83   1.833499.471.8395
94.84   1.8387100.011.8384
95.97   1.8406100.351.8411
97.70   1.8413100.491.8414
Pentru a compara cu numărul altor observatori, dăm
0°
mărturia lui L[unge] și N[ef] la și facem un calcul pentru un anumit compoziţie:
15°   .0°
n = 200   t = 0,5p = 91,59S-^ = 1,827840 = 1,8435
500 0.296.461.84101.8567
1000 0.198.201.84111.8568
2500 0.0499.271.84001.8557
H_2 *SO4   01001.83841.7541
Diferența dintre primul și ultimul număr din concluzia extrasă de la F. Kohlrausch vine la a treia zecimală și, prin urmare, este necesar să obținem o convingere cu privire la care dintre numere să acordați preferință. Acest lucru este valabil mai ales pentru un număr atât de simplu precum bătăile. greutate la 0° acid sulfuric normal H_2SO_4. Pentru ea avem:
Marignac, 1853   Marignac, 1870F. KohlrauschSchertelLunge
0° 6'40 = 1,8528   1,85291,85301,85271,8541
15° S-^-= 1,8372   1,83721,83731,83701,8384
§ 47. Contradicția de mărturie precizată (Lunge-Shertel) ajunge la 0,0012, iar aceasta   în ud. greutate H_2SO_4 diferenta ud. greutăți:
1) este ușor de observat, 2) are o importanță semnificativă, deoarece atunci când discutăm despre densitatea soluțiilor de acid sulfuric, este evident că
1 Deoarece în cursul schimbării bate. greutatea acestui acid ar fi trebuit să fie
mai putina bataie. greutate față de cea precedentă, iar L[unge] și N[ef] o au
radiat mai mult decât precedentul, atunci este necesar să facem o eroare, măcar
cel puțin, ±0,0003 în bătăi. greutate. Autorii cred că este = ±0,0001.

ea însăși trebuie cunoscută cu certitudine, mai ales că această cunoaștere afectează întreaga judecată despre compresie, iar 3) la amestecare cu o cantitate mică de apă are loc o compactare clară, deosebit de puternică, evident datorită faptului că H_2SO_4 nu este cel mai puternic. substanță între soluțiile vecine de SO_3 în H_2O, în timp ce soluția cea mai densă, care conține aproximativ 1y% apă în exces, diferă puțin ca densitate de H_2SO_4. Din aceste motive, am considerat util și chiar necesar să repet determinarea densității acidului sulfuric normal pentru a afla la ce trebuie respectat: dacă primele definiții de bază ale Marignacului sau noul Lunge? În acest scop, cu ajutorul fostului meu asistent V.E. Pavlov, conform Marignac, a fost preparat și purificat acidul normal H_2SO_4 din acid sulfuric pur și anhidridă. A fost purificat prin cristalizare într-o atmosferă de dioxid de carbon uscat pentru a preveni cât mai mult posibil absorbția umidității. Cristalizarea a fost efectuată de patru ori și de fiecare dată o mare parte (prima și ultima porțiune de cristalizare) din această masă a fost aruncată, astfel încât din 6000 g au rămas doar 300 g la sfârșit.

Temperatura de topire în mai multe probe a variat de la -10,1° la 10,6°. Analiza prin titrare cu toate precauțiile necesare a dat: 81,71, 81,52 și 81,58% anhidridă. Formula H_2SO_4 necesită 81,63%, iar media analizelor este de 81,6%. Deoarece se poate aștepta o eroare de ±0,1 din analiză, compoziția acidului preparat a corespuns exact cu acidul normal. Oud. greutatea a fost determinată de două ori: o dată la o temperatură constantă de 19,14° într-o atmosferă de dioxid de carbon uscat și alta dată într-o baie de apă constantă la 18,90°. Citirile termometrului sunt corectate pentru calibrare și poziția 0°, dar nu sunt date termometrului de aer, deoarece acest lucru nu se face de obicei. Claritatea termometrului luat și indicațiile nivelului de acid sulfuric sunt următoarele:

1 Mă așteptam să examinez două porțiuni1 - lichid și solid după ultima cristalizare, pentru a verifica prin analiză și ud. greutate în identitatea lor, dar întâmplător (o bucată de plută lovită) partea lichidă a ultimei porțiuni a fost pierdută pentru cercetare.

că sutimile de grad au fost citite clar. Umplerea vasului pentru ud. acidul a fost produs și într-o atmosferă de dioxid de carbon uscat. Luat pentru a determina bătăile. vasul de greutate avea forma prezentată în figura atașată. Pereții vasului, neapărat realizati de S. P. Petukhov (pe sticla imperială
fabrica) la cererea mea din sticla securizata rezistenta si dura, destul de groasa, iar fundul este plat astfel incat volumul
nu sa modificat de la presiunea lichidelor de diferite densități. Greutatea unui vas gol care conține (greutate în spațiul gol corectată pentru greutăți) la linia de jos (corectată pentru menisc) 70,8286 g apă la 18,79° (două determinări, medie) a fost, datorită grosimii dorite a peretelui, 45,6389 g (în aer). Pe lângă cele indicate, particularitatea dispozitivului am aranjat acum pentru determinarea bătăilor. solzi consta in faptul ca vasul are in varf o pâlnie, care este sigilata ermetic cu un cerc de sticla, nelustruit, dar foarte atent lustruit. Marginea lată superioară a pâlniei este, de asemenea, bine lustruită. De la un astfel de dispozitiv devine foarte ușor să

ștergeți sau să uscați complet marginile pâlniei sau ale părții care nu este umplută cu lichid, ci cu dispozitivul menționat.
Un vas sigilat cu o placă netedă lustruită pentru determinarea bătăilor. greutatea lichidelor.
cu toate acestea, se atinge destul de perfect
închiderea vasului, necesară pentru a elimina evaporarea la cântărirea apei și pentru a absorbi umezeala când H_2SO_4. Un vas cu acid sulfuric, închis cu un astfel de capac lustruit, a fost cântărit, apoi a stat jumătate de oră într-o baie de apă și s-a cântărit din nou. Nu au existat semne de absorbție a umezelii. Greutatea a scăzut chiar și cu zecimi de miligram, ceea ce depindea de modificarea greutății aerului deplasat. Prin urmare, închiderea vasului a fost suficient de ermetică. Fiecare milimetru de înălțime a gâtului corespunde unui volum de 0,0215 g. Citirea liniilor inferioare și superioare ale meniscului a fost efectuată cu un tub cu micrometru ocular, astfel încât sutimimile de milimetru să fie ușor de citit. Odată cu introducerea tuturor corecțiilor (pentru greutăți și volumul acestora, pentru greutatea aerului deplasat conform raportului barometrului și termometrului, pentru înălțime

sau forma meniscului, pe coeficientul de dilatare al sticlei și pe citirile termometrului, numărând apa la 4 ° pe unitate), s-a dovedit bătăi. greutatea hidratului purificat în rezultatul mediu: 1
pentru H_2 *SO_4 S = 1,83295 la .
Prin urmare, folosind datele (§ 37) pentru extensie:
H2S045^ = 1,8320;   = 1,8371;
g = 1,8528.
4°
Aceste numere sunt atât de apropiate de datele lui Marignac: ^ = 1,8321;   1,8372; g=1,8529,
care le confirmă pe deplin, arătând că Lunge, care a dat pentru 15 °
5   = 1,8384, a făcut undeva o eroare clară de observație. Asa de întrucât metodele de analiză și pregătire a acestuia nu pot duce la îndoieli, atunci rămâne să admitem o inexactitate în definiția oud-ului. greutate. Am văzut deja mai sus că, într-adevăr, Lunge are motive să se îndoiască exact de acuratețea definiției bătăilor. cântare. Și anume, cel mai probabil mi se pare că motivele erorii lui Lunge au fost în principal două împrejurări: 1) a lăsat acidul sulfuric în picnometru cu un termometru să se încălzească treptat în aer (și nu într-o baie de apă, a cărei apă). poate fi agitat) de la 8-10 ° la 15 ° și, în același timp, cea mai scăzută temperatură ar putea rămâne în partea de jos a picnometrului, datorită căreia bate. greutatea trebuie să crească, iar 2) termometrul a fost astfel scufundat tot timpul în acid sulfuric, după toate probabilitățile, cu ajutorul unui dop măcinat, așa cum se face la instrumentele obișnuite de acest fel și apoi în locul măcinarii.
1 Raport asupra acestei hotărâri ud. greutatea H_2SO_4 este plasată în mai-
reuniunea Societății de Chimie în „Jurnalul Fizico-chimiei Ruse Societatea”, 1884

trebuie să fi fost umezire cu acid sulfuric, care trebuia să atragă umezeala din aer și din acea bătaie. greutatea ar fi trebuit să crească. Ambele motive explică suficient de mult faptul că Lunge s-a învins. greutatea este mai potrivită. Pe baza acordului dintre numerele lui Marignac, F. Kohlrausch și ale mele, consider că este imposibil să recunosc observația lui Lunge și Nef ca fiind exactă pentru H1 2 *SO41 și, dacă folosesc datele lor, atunci numai pentru primele amestecuri de H_2SO_4 cu apa, dar nu

1 Observațiile mele despre ritm. greutatea H_2SO_4 au fost raportate în Chemical Society în 1884 (ZHRFHO, 455, 1884). Remarca lui Lunge a apărut asupra lor la 15 °
(Veg., 17, 1748, 1884). Lunge acceptă că observațiile lui Marignac (1853) au dat 1,8389 în 1870, în timp ce în 1870 el a dat 1,8372, F. Kohlrausch 1,8372, Schertel 1,8378, W. Kohlrausch 1,8452, Mendele 8381, 1,8381. În aceste numere, eroarea comparației constă în faptul că Marignac Lunge consideră prima observație corectată pentru cântărirea în aer, dar acest lucru este incredibil, deoarece, presupunând o astfel de presupunere (Lungu ^ trebuie să presupună că în 1853 Marignac avea în loc de H_2SO_4 un acid care conține aproximativ 5% apă, sau a făcut o eroare în greutate specifică = 0,0017. Ambele ipoteze mi se par inacceptabile. Dacă presupunem, așa cum fac și eu (§ 44), că Marignac nu a făcut corecții pentru greutatea -15 ° în 1853
în aer, obținem la 1,8372, adică deplin acord nu numai cu observația din 1870 a lui Marignac însuși, ci și a lui F. Kohlrausch, precum și cu observațiile mele. Acestea și alte observații mai mici au fost făcute de mine într-un răspuns plasat în Berichte (2536, 1884). Lunge mi-a obiectat din nou în același jurnal (p. 2711), dar apoi nu mi-am continuat apărarea, în primul rând, pentru că Lunge își însoțește articolul de răspuns cu multe semne de exclamare și nu vreau exclamații în materie de știință; în al doilea rând, pentru că Lunge nu a găsit o singură obiecție semnificativă la observațiile mele în răspuns; în al treilea rând, pentru că fidelitatea observaţiei mele, sau ud. greutate 1.8371, Lunge nu neagă și, în al patrulea rând, și cel mai important, Lunge spune direct că nu consideră diferența dintre numerele 1.837 și 1.838 demnă de atenție suplimentară din partea sa. Pentru mine, diferența dintre numerele 1.8372 și 1.8384, adică. Marignac și Lunge, și a fost tot interesul. Desigur, Lunge însuși a avut-o și atunci când și-a efectuat cercetările în 1883, pentru că altfel este imposibil de explicat motivul atenției și lucrării pe care le-a dedicat acestui subiect, care a fost ferm stabilit înainte de 1883, când Lunge era angajat în aceasta.

nu există niciun motiv pentru a prefera numerele Lung celor ale lui Kremers, F. Koilrausch și Shertel, deoarece nu există niciun motiv să ne îndoim de acuratețea datelor lor pentru bătăi. greutate.

La sfârşitul anului 1886 (J. Ch. Soc., 782, oct. 1886), V. Perkin, investigând rotaţia planului de polarizare într-un câmp magnetic pentru soluţii de mai mulţi acizi, a determinat şi sp. greutatea acidului sulfuric normal și a dat următoarele trei numere:

-g= 1,83904; = 1,83562; -g¡-= 1,83265.

De atunci, comparând observația mea pentru 15° cu afișajul-150 Lunge -^- = 1,8384, Perkin acceptă 15° 15° dat pentru -40- = 1,83748, care diferă de 0,00156 ca 15° 15°π

urmează pentru trecerea de la la > în timp ce numărul Lunge este corectat pentru cântărirea în aer, atunci trebuie să ne gândim că numerele Perkin sunt corectate în acest sens.1 Dacă da, atunci observațiile de mai sus ale lui Perkin se reduc la următoarele:
^=1,8375; ^-=1,8324;^-= 1,8274.
Din datele lui Marignac (§ 34) diferența corespunzătoare nu depășește 0,0003 și, în plus, numerele lui Perkin sunt întotdeauna mai mari decât ale lui Marignac, dar amploarea diferențelor nu depășește posibila eroare a definițiilor bune, astfel încât numerele lui Perkin, deși observate doar în treacăt, confirmați doar datele lui Marignac și nu sunteți de acord cu numerele Lunge.
§ 48. Fiind stabilit ud. greutate H2 *SO4, acum putem vedea cum se modifică bpm. greutatea acidului sulfuric care conține de la 94 la 100% H2SO4, deoarece, în primul rând, este foarte adesea necesar să se ocupe de acid sulfuric cu această concentrație și, în al doilea rând,
1 În caz contrar, t, ɵ. presupunând că numărul Perkin este dat la cântărire
15°
în aer, pentru -^õ" ar fi un număr incredibil de scăzut de 1,8365.

pentru că aici, judecând după cele de mai sus, există și un mare interes teoretic. Datele lui F. Kohlrausch (§ 45), date lui , precum și altor observatori, le vom exprima în raport cu bătăile. greutatea H2SO4, care se notează cu £x: după Kohl-rausch 51 = 1,8530:
54°" 94%95%96%97%98%99%
1.85131.85401.85601.85711.85741.8564
S__ .0 0.999081.000541.001621.002211.002371.00183
um
Efectuăm același calcul în raport cu datele Sher.
corp:
98,50%98,66%99,23%99,35%100%
θï_ 4o - 1.85571.85621.85451.85371.8527
S__ 0 1.001621.001891.000971.00054t
1
Și, de asemenea, în legătură cu datele lui Lunge (§ 46):
94,84%95,97%97,70%98,39%98,66%99,47%100%
0o ^4- = 1.85441.85631.85701.85631.85661.85521.8541
1.000111.001191.001561.001191.001351.000601
Mai mult, din datele lui Kremers (§ 33) o luăm pe singura care se apropie de limita aleasă de noi. Pentru el c =1388, 0°
p = 93,21, 5 -40* = 1,8525. Acceptând ceea ce Marignac a primit și
0° S
Am numărul ^õ- = 1,8528, avem - = 0,99984. La Gerlach 1 0°
(§ 41) pentru p = 97,22°/0 luăm 5 = 1,8576, prin urmare, la valoarea = 1,00259.
ti
Datele lui Bino și Kolb nu pot fi folosite deoarece dau doar trei zecimale, iar aici toată întrebarea este în schimbări foarte mici în bătăi. greutate.

Întrucât mărturiile anchetatorilor citați sunt semnificativ contradictorii și nu există încă temeiuri pentru a se prefera unul față

de celălalt în relație, este necesar mai întâi să se facă date de comparație.
reducându-le la câteva numere şi luând media din observaţiile individuale.
Pentru a face acest lucru, din datele lui Kohlrausch, care se disting prin cea mai mare completitudine și armonie, o schimbare în mare rangurile -ÿ - cu o modificare a compoziției și cu ajutorul acestor numere toate observațiile sunt reduse la procente întregi. So, for 94°/0, according to Kohlrausch 0.9991, according to Kremers 1.0005, average 0.9998, for 95% according to Kohlrausch 1.0005, according to Lunga 1.0003, average 1.0004 \ for 96% according to Kohlrausch 1.0016, according to Lunga 1.0012, medie 1. 0014] pentru 97% Kohlrausch 1.0022, Gerlach 1.0024, medie 1.0023. pentru 98% Kohlrausch 1,0024, Schertel (conform primelor două date) 1,0020, Lunge (după două observații) 1,0014, medie 1,0019 și pentru 99% Kohlrausch 1,0018, Schertel (ultimele două observații) (pe ultimele două observații) observații) 1,0016, medie 1,0015 , dacă la 100% densitatea este luată ca unitate. Aceste medii pentru
inclusiv, desigur, încă o eroare semnificativă, sunt satisfăcute destul de îndeaproape de următoarea curbă de ordinul doi, pentru care la 100%
- ^ - = 1:
= 1 + 0,00167 (100 - p) - 0,00030 (100 - p)2.
94%95%96%97%98%99%100%
Frmula, . . . 0.99981.00081.00191.0023,1.00211 00141
In medie 0.99981.00041.00141.00231.00191.00151
0°
40 USD : = 1.85241.85431.85631.85701.85671.85541.8528
Ultima linie dă bătăi de 0°. greutăți dacă H_2SO_4 = 1,8528. (Formula arată că la /> = 97,2% greutate specifică va fi cea mai mare = 1,8574, iar la 94,4% greutate specifică se dovedește la fel ca pentru H_2SO_4 = 1,8528. Deoarece numerele inițiale pentru puternic

Unele soluții de acid sulfuric, judecând după comparația anterioară, uneori diferă chiar și cu ± 0,002 între ele (98%), este clar că peste această concluzie medie nu poate fi considerată exactă la mai mult de + 0,001 în sp. greutatea și, prin urmare, compoziția acidului, care reprezintă cea mai mare densitate, nu poate fi considerată ferm stabilită. Într-adevăr, conform numerelor Shertel, putem presupune că cea mai mare densitate corespunde la aproximativ 98,6%. Se pare cu atât mai probabil ca un acid de aproape aceeași compoziție să fie reziduul condensării mai multor soluții apoase și, în consecință, să fie cea mai durabilă substanță) din. toate formate din SO_3 cu H_2O. Pentru a ne convinge de grad, de încredere în concluzia de mai sus, facem și definirea totalității informațiilor din Lunge și Shertel, ca cea mai recentă
observatori. Deoarece o ecuaţie de formă
(100-r) +
4" În (100 - p) 2, judecând după cele de mai sus, este suficient să exprimăm
al meu: A-\-B (100 - p), și prin urmare este posibil, pentru reglarea datelor, să se ia media de 100 - p și valorile corespunzătoare
„S
fracții r. Astfel obținem, luând de fiecare dată media

din două observații, două numere de la Shertel și trei (ultimul) de la Lunge:
0,71
4,60
1,96
0,94
100 - p= 1,42
Formula = 100,2
104,5
120,5
15.8
9.6
70,9
84,8
107,0
113.4
Numerele ultimei linii se calculează după formula:
140,7 - 28,5 (100 - p).

Deoarece cea mai mare diferență de observație este calculată separat: răspunsuri
Shertel, atunci
p= 98,50   98,6699,2399,35
5
Experiență-õ-= 1,00162   1,001891,000971,00054
Formula = 1,00147   1,001371,000911,00078
Diferența medie este de ±0,00024 și este în bătăi. greutate = ±0,00044, iar Shertel însuși într-o scrisoare către Lunga (Veg., 2711, 1884) crede că bătaia lui. greutățile includ o eroare de ±0,0005. În consecință, formula noastră satisface suficient cele mai recente definiții existente. Ea dă următoarele bătăi. greutăți:
95%   96%97%98%990/0100%
1.8526   1.85481.85591.85591.85491.8528
Dar mai arată că cea mai mare densitate corespunde cu 97,5%, și nu 98,6. Cifrele sunt batute. ponderile ieșite după acest calcul sunt toate mult mai mici decât conform precedentului și, după totalitatea informațiilor disponibile, cred că ultimul calcul este mai aproape de realitate decât primul.
§ 49. Din moment ce Marignac, ale cărui date se dovedesc a fi cele mai de încredere, nu a determinat ritmul. greutatea dihidratului H2SO4H2O, iar acesta cristalizează ușor și reprezintă substanța cea mai caracteristică soluțiilor de acid sulfuric, mi s-a părut foarte utilă redeterminarea sp. greutatea acestui hidrat. A fost preparat de două ori, cu ajutorul atent al lui V.E. Tișcenko, din acid sulfuric chimic pur și apă și a fost purificat prin cristalizare de 9 ori și 5 ori. Analiza produselor obținute, efectuată de 7 ori în două moduri separate, a dat de la 69,07 la 68,73% SO3, 68,87 în medie, iar compoziția H4SO5 necesită, dacă luăm 5 = 32, 0 = 16, 68,96% SO3. Reziduurile de cristalizare lichidă au reprezentat o greutate mai mare și un conținut mai mare de SO3 (până la 69,27% SO3), astfel încât un conținut mai mic de SO3 în cristale decât rezultă din formulă nu poate fi atribuit unui exces de apă în lichidul mamă. , mai ales că toate operațiunile (cristalizare,

drenare, umplere fiole pentru analiza si determinarea batailor.
greutate) au fost produse într-o atmosferă de aer bine uscat. Deoarece diferențele dintre metodele de analiză și lichidul titrat original au avut un efect clar asupra rezultatului analizei, sunt înclinat să atribui abaterea observată aproape de 0,1°/org doar inexactităților metodelor analitice și nu orice abatere a compoziției unui hidrat bine cristalizat de la o anumită compoziție de H_4SO_5 . Oud. greutatea se determină în baie de apă după metoda indicată în § 47 precedent. Deşi bătăile. greutățile au fost determinate de mai multe ori și pentru diferite porții, dar dau doar rezultatul ultimelor două determinări făcute cu mare grijă, corectate din toate punctele de vedere și referindu-se la două preparate diferite:
1)^1=1,77452 și 2)^^1 = 1,77453.
Deoarece în § 38 am văzut că pentru H_4SO_5 10000Λ: = 6,28 - 0,0088Z, atunci pentru acesta (deoarece k = -   S = Deci (1 - 0,000628i -f - 0,00000044/2),
și prin urmare obținem din observațiile noastre 50:1
0°___1.77452_
4° - 0,98893 -
1,79438
1,77453
0,98891
= 1,79443.
Și
Deoarece concluzia s-a dovedit a fi identică în limita posibilului-0 ° erori, atunci iau media ^θ = 1,7944. Aceste definiții au fost făcute de mine în 1885 împreună cu V. E. Tișcenko.
În ultimul articol al lui Perkin, care este indicat în paragraful anterior, există următoarele date pentru H_4SO_5, (1. p., p. 783):
1,77806; g¡=1,77423; ==1,77071.
1 Deși hidratul cristalizează înainte de 0° (se topește în jur de 8°), el, ca și H_2SO_4, poate fi suprarăcit la 0°, iar pentru comparații paralele, sp. greutatea se referă exact la 0°.

Având în vedere (§ 47) că corectarea pentru cântărire în aer a fost făcută de autor, obținem:
^-1,7766; ^=1,7711;   1,7656.
Și de aici derivăm, conform ecuației de mai sus și pentru 0 °
- bate „greutate \u003d 1,7933. Diferența dintre acest număr și cel primit (1,7944) nu poate fi pusă pe seama erorilor bătăilor. greutate, dar poate este determinat de faptul că Perkin avea la îndemână un acid, după cum scrie el însuși, care nu conținea 84,48% H * 1 2 * SO4, așa cum ar trebui să fie pentru bihidrat, ci doar 84,4%. Și din moment ce aproximativ 85% H_2SO_4, o creștere de 1% ridică ritmul. greutatea este de aproximativ 0,0100, apoi la un conținut de 0 °
84,48% H_2SO_4 Perkin ar fi primit un bip. greutate ^ = 1,7941, aproape de a mea. Prin urmare, mi se pare că datele lui Perkin,1 obținute doar întâmplător într-un alt studiu fizico-chimic,. nu trebuie luat în considerare pentru H_4SO_5, mai ales că Perkin nu menționează dacă a supus dihidratul la purificare prin cristalizare.
§ 50. Rămâne să dăm socoteală despre câteva definiţii mai sistematice2 ale ud. greutatea acidului sulfuric și câteva observații incomplete,

dar semnificative, pentru a încheia cu date referitoare la bătăi.
greutatea soluțiilor de acid sulfuric.
18°
Thomsen dă următoarele densități ¿ corespunzătoare (Ther-.mochemische (Jntersuchungen, Bd. I, p. 46):
15o 20°
1 El dă următoarele bătăi. greutăți: H2SO42H2O -^0 = 1,65084, _2õ5' =
25° 15°20°25°
= 1,64754, -250-= 1,64467; H2SO*3H2O -^ = 1,55064, -^õ = 1,54754, -^= = 1,54493.
2 Wagner (Wied. Ann., 181 259, 1883), investigând vâscozitatea soluțiilor, dă
¡densitatea și procentul de acid sulfuric, dar fără o indicație clară a temperaturii.
Există multe alte astfel de observații, dar pentru scopul nostru ele servesc
le can.

	18°1,4722		0°
9P =	4= 5 d18° =		η = 25s^= 1,4848
9	10	1.287011.111.2984	
19	20	1.15935.261.1683	
49	50	1.06922.041.0742	
99	100	1.03551.011.0382	
199	2001	1.01800.5021.0196	

Ultima coloană arată UD. greutate la 0°, referitor la udare la 4° și corectând pentru gol pentru a compara Thomsen numere cu alții.
Această comparație arată că Thomsen aici, ca și în soluțiile de sare obișnuită, nu are prea mult acord cu datele altor observatori și, în general, nu există o armonie completă a numerelor, deoarece, probabil, eroarea medie a bătăilor. greutate (de la setarea temperaturii „aproximativ” 18 °) are nu mai puțin de +0,001 și, prin urmare, nu putem lua în considerare datele lui Thomsen. Totuşi, Thomsen însuşi (Bd. 2, p. 437), când a avut nevoie de ud. greutatea soluțiilor de acid sulfuric, nu a folosit propriile observații, ci datele lui Bino, care sunt date cu doar trei zecimale.
Ostwald în studiile sale volume-chimice (J. pr. Gh., 22, 305, 1880), studiind influența masei, dă volume, i.e.
20°
unitate împărțită la densitate, pentru șase soluții de acid sulfuric care conțin o particulă gram sau 98 g de H2SO4 per Q kilograme de soluție.
Mai întâi dăm numerele sale reale, iar în ultimele două coloane le reducem la notația obișnuită. Cântărire, da-
Ostwald însuși a corectat în legătură cu golul:

aproximativ	121°	ç20°	
*	d 20°d20°	p	
1	0.9378111.066311.06451.996		
2	0,968366 21,032671,03090,946		

i Thomsen a exprimat compoziţia tocmai în termeni de 33 + ^HH.
2 Tocmai pentru această concentrare, Ostwald dă în alt loc (J. pr. Gh., 16, 385, 1877; 18, 328, 1878) totuși volumele 0,968405, 0,968348,

0,968339, 0,9684183, 7,968405, 0,968348; Media tuturor celor cinci 0,968366

Q	1 20° d 20°20° d 20°ç 20° S-Fη
3	0.9786301.021841.02000.620
4	0.9838551.016411.01460.461
8	0.9917231.008351.00660.227
16	0.9957441.004271.00250.113

Interpolând numerele obținute și reducând la 0°, obținem:

η =	210,50,25
ç 20° S 4^ =	1,06461,03271,01581,0071
s θί_ S 4° —	1.07171.03741.01911.0098
M.-O.	-0,0001-0,0002+0,0001+0,0002

Ultima linie prezintă diferențele dintre numerele Marignac-Ostwald. Aceste diferențe greutățile nu depășesc + 0,0002, adică, în limitele erorilor uzuale posibile pentru cele mai bune observații, numerele ambilor observatori sunt aceleași, ceea ce confirmă datele lui Marignac pentru cele mai slabe soluții de acid sulfuric.

Weber (Pogg. Ann., 159, 317, 1876) a determinat densitatea anhidridei sulfurice lichide SO_3 la 16° și a găsit-o = 1,940. Din păcate, memoriile nu indică la ce temperatură este luată apa ca unitate. Weber a arătat că anhidrida sulfuric pură solidificată se topește la -] -14,8 ° (fierbe la 46,2 °), dar la temperatura camerei obișnuite este un lichid foarte mobil. În același timp, a obținut un acid fumant cu o compoziție aproximativ exprimată prin formula $H_2SO_43SO_3$ (m1 = 0,25, m = -0,75), deoarece analiza a dat 94,69°/0SO3. Această substanță se topește la 8-10° și „la temperatură obișnuită” are o densitate de 1,983. Din aceste cifre, în legătură cu datele lui Winkler și Marignac, este evident că există o legătură între H_2SO_4 și SO_3

dat de noi. Arată că abaterile ajung până la ±0,00005. Trebuie să ne gândim că media va fi mai aproape de realitate.

dintii de batai mai mari. greutate decât fiecare dintre părțile componente1, așa cum se vede între apă și acid sulfuric. Aceasta arată că raportul chimico-fizic dintre H_2SO_4 și H_2O și SO_3 are multe în comun: compactarea are loc în ambele cazuri - de același ordin.

Buff (Lieb. Ann. Ergänzungsband 4, 151,1866) pentru anhidrida sulfurică SO_3 dă un punct de topire de 20,5°, un punct de curgere de 25° și un punct de fierbere de 46-47°. Judecând după datele lucrării lui Weber, este evident că Buff avea la îndemână o anhidridă cu un conținut scăzut de apă. Această anhidridă Buffa a reprezentat oud. greutate:

25°
1,90915 M
1,90814J
1,9086;
47°
1,8105)
1,8101 J 1,8103

Nu este clar din memorii dacă Buff a făcut o indemnizație pentru cântărirea în aer și dacă a acceptat ritmul. greutate față de apă la 0° sau la 4° sau la 17°. Dar cu toate acestea din aceste date se vede că schimbarea ud. greutăți cu temperaturi de la 25 la 47 și apropiate de =

-0,00447. Dacă presupunem că modificarea densității rămâne constantă în timpul tranziției de la 25 la 0°, atunci sp. greutate la 0° = 1,9086 0,00447 χ X 25 = 2,020, iar la 16° = 1,949, adică mai mult decât cea a lui Weber, iar acest lucru, probabil, indică faptul că, cu adăugarea de apă într-o cantitate mică la SO3 sp . greutatea acestuia crește. Buff avea la îndemână o altă probă de anhidridă, care s-a topit la 22°, dar nu s-a solidificat complet. El are ud. greutate
25° = 1,92118; 47° = 1,81958.
Această anhidridă are o schimbare în bătăi. greutatea cu temperatura este chiar mai mare decât cea a probei menționate mai sus și, prin urmare, presupunând numărul 0,00447, probabil că nu vom face o eroare mare. Apoi, presupunând că Weber a luat ritmul. greutate la apă la 16° și corecții pt
1 În punctul de topire, o similitudine a raportului H_2SO_4 la H_2O și la SO_3. Este de remarcat faptul că H_4SO_5, H_2SO_4, SO_3 și unele dintre
compuşii intermediari dintre ultimii doi se topesc la o temperatură excursii aproape unul de celălalt.

nu a efectuat cântărirea în aer, avem din datele sale pentru anhidrida SO_3:
<5'^ = 1,9369; ^ = -0,00447; S% = 2,0084; λ = 0,00223. 4° „dt4o”
Valoarea lui k s-a dovedit a fi mai mare decât pentru orice alte lichide cu același punct de fierbere și, prin urmare, deja din această parte a cercetării lui Buff necesită verificare.
Pentru acidul sulfuric fumant $H_2SO_4 3SO_3$ pe care l-a obţinut Weber, modificarea sp. greutăţi cu tempera * tur. Dar deoarece este aproape de 0,0010 pentru H_2SO_4 și crește pe măsură ce se adaugă SO_3 (§ 36), ajungând la 0,0044 pentru SO_3, atunci, presupunând că modificarea este proporțională cu conținutul de SO_3, obținem pentru $H_2SO_4 3SO_3$ o valoare apropiată de 0,0035. Atunci Weber este dat pentru ud. greutatea acestei substante la vointa este = 2,0355. Deși aducând ud. greutăți la 0° atât în acest exemplu, cât și în cele două precedente suferă, în primul rând, de lipsa unor date bine stabilite, și în al doilea rând, de faptul că corpurile descrise se topesc peste 0°, dar totuși, pentru o trecere în revistă a totalității de date, o astfel de reducere la o temperatură uniformă a tuturor bătăilor. greutățile este foarte importantă, în plus, toate substanțele descrise se solidifică atât de greu încât în stare suprarăcită la 0 ° pot exista sub formă lichidă.
§ 51. Luând în considerare și, dacă este posibil, cântărind datele individuale pentru bătăi. greutăți ale soluțiilor de acid sulfuric, putem începe acum să le combinăm într-un întreg sistem general, pentru a nu numai să obținem o dependență empirică, care este necesară pentru practică, ci și pentru a folosi un set de numere cele mai de încredere pentru a înțelege esența fenomenele care apar în timpul dizolvării. Când există la fel de multe date ca și pentru soluțiile de acid sulfuric, atunci este necesar să le examinăm critic și, pentru concluzie, să luăm doar acele cifre care inspiră cea mai mare încredere. Dacă, printre datele referitoare la o anumită compoziție, nu există numere verificate care să inspire o încredere deosebită

atunci ele ar trebui folosite numai atunci când aceste numere sunt în afara intervalului altora, mai bine observate. Astfel, de exemplu, sunt

numerele Winkler și Weber (§§ 36 și 50) pentru acid sulfuric fumant. Cel mai mare grad de încredere, după părerea mea, ar trebui acordat numerelor lui Marignac, apoi celor ale lui Kremers și Bino. Le-am folosit în principal în codul atașat. Pentru a lua media la fel de fiabile sau aproape identice, o consider complet legitimă, mai ales dacă diferența de numere nu depășește posibilele erori de observare. Dar cred că este greșit să luăm media oricăror date fără discernământ, deoarece numărul de date asigură corectitudinea mediei lor doar dacă erorile sunt aceleași. Am fost ghidat de aceste considerații în compilarea tabelului atașat, care oferă punctul de plecare pentru toate considerațiile ulterioare despre soluțiile de acid sulfuric.
Tabelul dat după aceasta conține un set de date fiabile pentru bătăi.
balanță (corectată pentru cântărire în aer) 0°
soluții de acid sulfuric, se referă la (sp. greutatea apei atunci = 0,99987) și dă compoziția atât ca m valori conform formulei H2SO47hH2O, cât și ca procent p, arătând cât de mult H_2SO_4 se poate obține din 100 părți în greutate de soluția. Mai mult, compoziția soluției este exprimată și în termeni de q’ (§ 14), adică câte particule grame de H_2SO_4 sunt conținute într-un litru de soluții apoase de acid sulfuric. Acele batai medii (numarul 5). ponderile care pot fi considerate, în acord cu cele mai fiabile observații existente până acum, care conțin o eroare mai mică de + 0,0003 sunt marcate cu un asterisc. Apoi în tabel sunt date compresiile C la 100 de volume din soluția rezultată, dacă, pentru a o obține la 0 °, începem de la H_2SO_4 și apă. C \u003d S (100,013 - 0,4604) - 100 (§ 53). În cele din urmă, tabelul oferă și volumele specifice medii P 0 °
particule sau parțial w \u003d - $ (m4 "l), unde este greutatea UD și P este greutatea corespunzătoare formulei H2SO4znH2O. Se presupune că P \u003d 98 de tone! 8. Pentru acid sulfuric fumant, compoziția H_2SO_4 / se ia nSO_3
iar apoi P = 98 tn80. La divergențe, scale, numele observa-
dătători cu următoarele abrevieri: V. = Bino; K. = Kremere;

fil	PQ*» greutate la 4°^avg.Õ
400	1.340.1380.0100 M.1.0098 Os.1.00990.38118.02
200	2.650.2761.0192 M.1.0191 Os.1.0192*0.68918.05
100	5.160.5461.0371 K.1.0372 M. 1.0374 0s.1.03721.26818.12
50	9.821.0741.0716 K.1.0716 M. 1.0717 Os.1.0716*2.32818.26
25	17.882.0691.1334 K.1.1337 M.1.13364.04318.59
12 S	30.343.8221.2345 K.1.2345 M.1.2345*6.22119.38
10	35.254.5901.2763 K.1.2758 M.1.27606.90719.81
5	52.137.6121.4316 B.1.4303 K. 1.4299 M.1.43068.72921.89
4	62.029.7281.537 B.1.5370 K.1.53709.83223.72
4	68.5311.261.610 B.1.6103 K.1.610210.2425.37
2	73.1312.431.665 B.1.6660 K.1.665510.5026.82
4	79.2214.051.738 B.1.7384 K.1.738210.4529.31
4	83.0515.091.780 B.1.7803 K.1.78029.97431.40
1	84.4815.471.794 B.1.7945 K. 1.7944 Mη.1.7943*9.66432.32
0.5	91.5917.231.8433 K.1.8435 S. 1.8436 L.1.84356.63638.69
0	100.018.911.8529 M.1.8528 Mη.,1.8528*052.89
–0,2	103,8–(SO34H2SO4)1,9075 Winkler1,9075–49,49
–0,4	107,9–(2SO33H2SO4)1,9793 Winkler1,9793–45,67
–0,75	116,0–(H2SO43SO4)2,036 (?) Weber2,036 (?)–41,51
–1	122,5–(SO3)2,008 (?) Weber2,008 (?)–39,84

L. = Lunge and Nave; M. = Marignac; Mn. = Mendeleev; Os.= = Ostwald; S. = Shertel.
Privind acest tabel, se poate observa că fiabilitatea producției medii este foarte diferită pentru diferite soluții. Astfel, numărul 1,4306 pentru $H_2SO_4 5H_2O$ este mult mai puțin fiabil decât media pentru toate soluțiile mai diluate. Numărul 1,0716 pentru $H_2SO_4 50H_2O$ reprezintă o fiabilitate foarte mare, deoarece contradicția a trei observatori, precum Kremer, Marignac și Ostwald, nu depășește 0,0001, adică se încadrează în limitele de eroare ale celor mai bune definiții moderne. Cele mai fiabile date sunt indicate în tabelul anterior cu un asterisc plasat lângă bătăile medii. greutate. Consider doar 5 astfel de date de încredere și cred că pentru ei eroarea nu depășește + 0,0002 pe bătaie. greutate. Pentru majoritatea celorlalte concluzii medii, se poate suspecta o eroare de la + 0,0003 la + 0,0015, iar pentru fuming acid sulfuric sp. greutățile sunt cu greu cunoscute cu un grad de precizie mai mare decât + 0,005. Dacă teoria completă a subiectului ar fi perfectă, atunci cinci date de încredere ar fi probabil suficiente pentru a deriva o dependență completă a sp. compoziție, dar, după cum vom vedea mai târziu, toate încercările existente de acest fel au fost până acum în zadar. Acidul sulfuric a servit mult timp drept test pentru judecățile teoretice referitoare la soluții și de mai multe ori părea că s-a găsit o idee generală satisfăcătoare despre soluții, deoarece aplicarea unor astfel de metode sau a altora părea justificată față de soluțiile de acid sulfuric. Depindea doar de faptul că numerele necontrolate au fost luate pentru verificare și că abaterile rezultate din acestea puteau fi atribuite inexactităților observațiilor. Făcând o colecție cât mai completă a celor mai bune observații , mi-am dorit, printre altele, să eliberez calea pe care atât de des până acum a existat o abatere din direcția corectă - în loc de aproximarea dorită, oricât de lentă. Acum avem o modalitate de a testa aplicabilitatea opiniilor despre soluții - sub forma unui set de date cele mai fiabile. Dacă ar exista abateri care corespund bătăilor.

greutate, de exemplu, + 0,0005, chiar ± 0,0010, într-o soluție de compoziție $H_2SO_4 2H_2O$ sau pentru acid fumant, s-ar putea atribui totuși acele abateri unor date insuficiente, dar dacă s-au găsit abateri de o asemenea magnitudine pentru datele cele mai fiabile (marcate în tabel), atunci ar trebui să respingem în mod explicit corectitudinea reprezentării care stă la baza calculului sau luării în considerare, deoarece o astfel de eroare în rezultatele experimentale, evident, nu există și nu există limite sau măsuri pentru abaterile de la judecata corectă. Chiar și în prima aproximare a adevărului, aici este nevoie de acuratețe, deoarece fără ea se pot privi soluțiile ca agregate mecanice, și nu ca un tip special de asociere chimică, care, așa cum am văzut mai sus (Capitolul I), trebuie recunoscută. in solutii.
§ 52. Prima încercare de a acoperi totalitatea informațiilor despre dependența de bătăi. ponderea soluțiilor asupra compoziției a fost făcută, după cum s-a menționat mai sus (§ 40), de către Yur, care a propus să exprime această dependență printr-o funcție logaritmică.
sau
1
unde a = 3j-lg C Pb

Simplitatea încercării, semnificația teoretică simplă care poate fi trasă din această încercare și primul ei loc istoric, obligă, pe lângă cele spuse mai sus (§ 40), să ne oprim asupra tehnicii lui Yura. Dacă ar fi corect, atunci lăsând deoparte pe axa abdominală
ciss p, iar pe ordonate am obține o dreaptă care trece prin origine. Desenul însoțitor arată că nu este cazul în realitate și, în plus, corectitudinea evadării curbei, care, pornind de la apă, este la început ușor convexă la o sută.
de-a lungul axei y, apoi ușor concavă, apoi din nou și puternic convexă și în cele din urmă ruptă lângă H_2SO_4, când se trece la acid fumant — toată această formă a curbei arată că logaritmul
dependența de microfon nu satisface realitatea. În plus, acest lucru poate fi verificat în felul următor. Dacă este corect
este adevărat că p \u003d A
atunci pentru a determina A este suficient

o observație îndepărtată de /?=0, când 5 = 50. Dacă luăm acidul sulfuric ca atare, pentru care p = 100, y = 1,8530, = 0,267885, de unde A = 373,30 . Înlocuindu-l
valoarea A în egalitate, obținem pentru $H_2SO_4H_2O$, în care p = 84,48, valoarea 5 = 1,6838, care este atât de departe de realitate (1,7943) încât diferența de numere nu poate fi atribuită nici erorii numărului inițial, nici inexactității. a celui final. Dar să facem o presupunere asemănătoare celor care se întâlnesc acum foarte des în istoria soluțiilor și anume, să presupunem că soluțiile slabe nu mai conțin H_2SO_4, ci H_4SO_5 dihidrat. Această ipoteză este cauzată de faptul că de la apă la H_4SO_5 curba logaritmică (vezi desen) este aproape de o linie dreaptă. Din faptul că pentru H_4SO_5 p = 84,48 și -^- = 1,7945 ne gândim: A = 332,68. Luând-o L, semi-
ceai pentru H_6SO_6 trihidrat (p = 73,13) 5 = 1,6587, dar în realitate avem 1,665 după Binot, 1,6660 după Kremers, diferența de calcul, față de media = 0,0032, depășește măsura erorilor admisibile. Dar tot aici 5 calculat este mai aproape de cel real și nu există nicio îndoială că, luând ca rezultat trihidratul, obținem pentru cele mai slabe soluții un acord și mai mare între calcul și realitate. Dacă, pornind de la bihidrat și îndreptându-ne către apă, ne putem aștepta ca dependența logaritmică să fie satisfăcătoare, atunci valoarea lui L ar trebui să se dovedească constantă pentru soluții slabe, în limitele posibilelor erori. Prin urmare, o vom determina din primele trei
soluții slabe, deoarece datele pentru trihidrat nu pot fi considerate stabilite cu un asemenea grad de acuratețe ca pentru:
0,2 tN
\D.
25 GBP
0,221
20 GBP
gt
15 GBP
1125
10 GBP
1.07!)
05 GBP
'90%
80%

10^
^o%,
'50%,

30°/ь
(20%
\10%
025 GBP\^^x
Dependența logaritmului lui si de procentul de H_2SO_4.
date pentru
39*

t = 200 5012,52
p= 2,65 9,8230,3473,13
Ig 4-= 0,00830 ò η 0,030070,091530,22157
A= 319,3 326,6331,6330,6
Din faptul că pentru primele trei (cele mai bune) observații urmează o creștere corectă a lui L, putem deja concluziona că dependența logaritmică nu va satisface nici măcar soluțiile slabe, dar totuși luăm media totală a tuturor celor patru valori ale lui L (= 327,0) și calculați din el S pentru cele patru soluții indicate:
Prin calcul 5 = 1,0185 1,07151,23811,6734
Experiență S = 1,0192 1,07161,23451,6655
Deoarece diferența dintre ultimele două numere depășește de multe ori dimensiunea posibilă a erorilor, este evident că formula lui Yura nu corespunde deloc realității. Chiar și pentru cele mai slabe soluții este inaplicabil, deoarece pentru m = 200 diferența din experiment s-a dovedit a fi mai mare (= 0,0007) a erorii probabile a experimentului, dacă pentru m = 50 formula și este considerată satisfăcătoare.
Prin urmare, nu există niciun motiv să presupunem că dependența de ud. greutatea din compoziție este exprimată logaritmic. Formula Ure nici măcar nu poate fi folosită pentru interpolare la orice scară mare, deoarece, presupunând A = 319,3, după cum urmează pentru mn = 200, obținem pentru mn = 400 (p = 1,34) 5 = 1,0096, iar Marignac și Ostwald dau numerele mare, iar acesta nu este un accident, ci în toate soluțiile slabe, inconstanța
R
Eu merg)
picior
, care ar trebui să fie constantă conform lui Yura, poate fi văzut din faptul că crește treptat, adică curba aproape de început coordonatele este deja clar concavă.
§ 53. Nu mi se pare de prisos să acordăm atenţie în acest caz faptului că nu fiţi sigur de ud. ponderi până la o limită cunoscută a erorilor posibile, s-ar putea atribui toate abaterile erorilor de observație, mai ales dacă luăm media A,

corespunzând unor soluții mai puternice, și anume aproximativ 330 și, prin urmare, nu este surprinzător că au ajuns adesea la concluzii incorecte despre soluții, habar n-avend despre erorile inerente numerelor luate ca bază a studiului. La urma urmelor

modificarea densității în timpul dizolvării este relativ mică și, prin urmare, este ușor să ajungeți la o concluzie eronată dacă sunt neglijate abaterile care sunt mici la prima vedere. Dacă din privire la o curbă logaritmică este evident că aceasta este departe de o linie dreaptă, atunci, înlocuind-o cu o linie dreaptă care intersectează realul
curba, obținem mici abateri, care, totuși, nu ar trebui să servească ca un indiciu al validității înlocuirii curbei cu o linie dreaptă. Prima aproximare este atunci, desigur, realizată, dar nu va fi mai avantajoasă decât multe alte aproximări posibile de același fel. Pentru a demonstra acest punct, care este esențial pentru toată prezentarea noastră ulterioară, recurgem la cele două desene atașate aici. [Cm. p. 614]. Pe ele, ca în diagrama anterioară, abscisele sunt de 0° procent de H_2SO_4, iar bătăile servesc drept ordonate. greutate 5 la și volum
1
ems dintr-o parte sau fracție de greutate -y. Curbele rezultate aici, ca și în cazul logaritmilor, nu sunt fără îndoială linii drepte, dar, în ceea ce privește dependența logaritmică, dependența lui 5 de p sau -y- de p poate fi exprimată în prima aproximare brută ca o linie dreaptă. .
A mea. „Problema cunoașterii și înțelegerii soluțiilor atunci, totuși, nu va avansa deloc, deoarece nu se mișcă, g
presupunând că este într-o dependență în linie dreaptă ò0
din r. Mai mult, este evident dintr-o comparație a celor trei diagrame că lângă apă, adică pentru soluții slabe, se poate presupune în mod egal j
o linie dreaptă în loc de curbă atât pentru £, cât și pentru -y, precum și pentru Ig -χ-, deoarece aici valoarea lui S este aproape de unitate, ôo
la zero) sunt aproape de unitate. la cha-
1/1S
prin urmare, și
curbe apropiate de H_2SO_4, în toate cele trei cazuri, la fel

Abaterile rapide de la dependenta rectilinie sunt evidente. Dacă comparăm evadarea curbelor logaritmice și volumetrice, atunci vedem

xVxSFx^Xx
wlf?

||β
ŞI"
YHYYAH

<
Învăța
\ X/ χ VvV XXIXx
„KYW
Zhy

X/XJU
>v Vxlxxx
\h2SÒ4vV'V<
dependenta dependenta

specific vol . greutatea S la
1 0(□
ema y soluție -¿-p din număr
şanţ de acid sulfuric - procent p
fante din acidul ei sulfuric
ținând râul Tu.
există o mare asemănare între ele. Pornind de la apă, curbele sunt apropiate de linii drepte, iar pentru soluții puternice, abaterile sunt exprimate printr-o convexitate semnificativă. Dar, în același timp, curba de volum pare mai simplă decât cea logaritmică, deoarece în aceasta din urmă există la început o concavitate, doar treptat transformându-se apoi într-o convexitate, iar pentru curba de volum, convexitatea pleacă de la apă însăși. Cât despre curba beat. greutăți, atunci este mai întâi la fel de concavă ca curba logaritmică și apoi convexă, dar concavitatea sa inițială este atât de mare încât există o astfel de soluție pentru care bate. greutatea poate fi calculată direct din bătăi. greutatea apei și H_2SO_4, dacă acceptăm modificarea sp. greutate proporțională cu conținutul de acid sulfuric. Daca apa are ud. greutate 50, și acid sulfuric H_2SO_4 sp. greutate, adică soluție pentru care + și
și anume, care conține aproximativ 6O ° / aproximativ H_2SO_4. Dar dacă această singură soluție nu vă permite să numărați bătăile. greutate în linie dreaptă
punte din procentul de acid sulfuric, apoi cu atât mai mult 1 , s. nu se poate lua în considerare nici , nici Ig -тг- exprimată printr-un astfel de BBBHOH-ύ ÔQ

cel mai probabil, dacă nu există nici măcar un astfel de caz pentru ei. Dacă, totuși, luăm în considerare modificarea curbelor pentru acidul sulfuric fumant, care fără nicio îndoială se află în același rând cu restul soluțiilor de acid sulfuric, atunci devine evident că o încercare de a exprima tot ceea ce este cunoscut aici în o formulă algebrică promite puțin succes și, într-adevăr, o analiză a altor încercări teoretice care au urmat lui Yur justifică o astfel de concluzie. Nu consider posibilă ocolirea acestor încercări, mai ales că familiarizarea cu ele îi va împiedica, poate, pe mulți alții care au început studiul soluțiilor să repete inevitabilele greșeli inițiale. Dar în prealabil, mai observ că înlocuirea compoziției procentuale a p - parțial (n sau m) sau volum-particulă (§ 14) q', deși schimbă complet forma dependenței (sau forma curbelor care exprimă it), nu oferă totuși simplificări semnificative. 1S _
astfel încât dependența totală 5, sau sau Ig nu este
se exprimă ca o funcţie simplă nici a lui p, nici a lui n, nici a lui mn, nici a lui q'. Dependențele rezultate sunt în mod evident foarte complexe din punct de vedere algebric sau geometric, așa cum se poate observa din faptul că curbele corespunzătoare acestor dependențe au maxime, minime și inflexiuni. Cea mai simplă dintre toate este curba de volum. Prin urmare, ne vom opri singuri. Acest lucru este cu atât mai adevărat cu cât dependența lui -4- de compoziția lui o
este in relatie directa cu fenomenul real de compresie care exista atunci cand acidul sulfuric este combinat cu apa.
Dacă nu ar exista compresie, atunci, în loc de o curbă, ar rezulta o linie dreaptă; deoarece în acest caz, notând prin v± volumul constant al acidului sulfuric 1% = τθθ = 0,0053973, iar prin v_0 volumul 1°/0 1 1

apă \u003d ϊθθ50 \u003d 0,0100013, ar avea -y \u003d rjjp-|- v0 (100 - p), prin urmare, -y \u003d 1OOg? o - (vQ - v±) p. În realitate, numai pentru acidul sulfuric slab fumant sunt valorile apropiate de cele calculate prin această ipoteză (și chiar și atunci numai aproape), iar pentru

dintre toate soluțiile este mai mică decât valoarea calculată. Diferența exprimă compresia corespunzătoare originii unei părți de greutate a soluției. Pentru evaluarea compresiei, totuși, cel mai bine este să faceți referire la volume și nu la greutate, deci este de obicei calculată la 100 de volume de soluție rezultată. Evident, valoarea acestei compresii C va fi exprimată în termeni de
C \u003d [100r\u003e 0 - (\u003e 0 - V1) p -   1005 \u003d S
(100,013 - 0,4604r) -100.
În acest fel, se calculează valorile de compresie C date în penultima coloană a tabelului din § 51, iar pe diagrama atașată sunt reprezentate aceleași valori corespunzătoare cu 0 °, în care C este reprezentat ca ordonate și abscisele sunt valorile n \u003d de la n \u003d 8 la η=100. Deși există multe numere de încredere pentru soluții mai slabe decât n = 8, nu le voi include deocamdată în calcul, deoarece pentru ele compresia se modifică rapid, iar soluția căreia îi corespunde cea mai mare compresie se află, fără îndoială, în jurul valorii de n = 50. , iar primul interes al întregului subiect constă tocmai în determinarea soluției corespunzătoare celei mai mari compresiuni. Jur a fost primul (§ 40) care a abordat această problemă. Mai târziu a fost analizată în detaliu de Langberg în Poggendorff Anales (60, 56, 1843) și în Nyt Magazine pentru Naturviden-staberne (1849). Acest ultim articol îmi este cunoscut din propriul rezumat al lui Langberg, publicat în Fortschritte der Physik (224, 1849). Langberg a recunoscut, ca și Kopp, Kolb și alții, că Ure a determinat cu exactitate cea mai mare compresie corespunzătoare trihidratului H2SO42H2O. Dar Beano neagă acest lucru (§ 42), și de aceea ne întoarcem din nou la subiect, luând datele pentru 0°. Remarc aici că Ure și Langberg și-au efectuat calculele pentru 60 ° F = 15,55 °, în timp ce Beano a atribuit-o la 0 °.
Deoarece compresia lui C la n = 0 (apă) și n = oo (H2SO4) este zero, o exprim ca
g —_______5_______
a -|- bn -f- en2 + ...

De aceea
\u003d a - | - bn - | - sp2,4- ...
Este evident că cea mai mare contracție se realizează atunci când ^-=0, sau, ceea ce este la fel, când n, pentru care a = cn1 2-\-
4-2dn34“... Și pentru a cunoaște gradul de acuratețe al unei astfel de concluzii este necesar să se determine eroarea în C sau Δ (C), presupunând că în ud. greutate (atât H2SO4 însuși, cât și soluțiile sale), există o eroare Λ (5).
Dacă luăm Δ (5) = +0,0003 (și probabil că nu este mai mică decât această valoare în medie), atunci la n = 81 eroarea de compresie = = 0,035, la n = 50 it = 0,044 și la n = 100 ea = 0,046, iar în acelea
Comprimarea C la 100 de volume din soluția rezultată de acid sulfuric. Compoziția este exprimată ca 100H2θ + nH2SO4.

P
valorile -ç, pe care le vom supune calculului, din eroarea bătăilor.
greutate +0,0003 mo
poate apărea o eroare: la l = 8 este egal cu +0,007, la l = 50 ajunge la +0,020, iar la η = 100 este egal cu +0,049, *t. adică de 7 ori mai mare decât eroarea la n = 8. Metoda celor mai mici pătrate se bazează pe ipoteza probabilității ca erorile tuturor observațiilor să fie aceleași și
Prin urmare, atunci când se investighează modificarea în n, nu se poate ghida direct de ea și este necesar ca pentru n mic acordul dintre calcul și realitate să fie mai mare decât pentru n semnificativ, chiar și în limita de la n = 8 la n = 100. Mai mult, eroarea ud. fara greutati
1 În general, în acest caz, eroarea este A (C) \u003d A (5) (0,291r5 + 100), unde 1
0,291
„ Δ (0 p
2 În general, ea este aproape de ——

la fel în cazuri diferite. Pentru n = 8 și n = 100, este probabil mai mic decât pentru toate valorile intermediare, deoarece cu ele, din lipsa altor observații cât mai precise, a fost necesar să se folosească aproape exclusiv datele lui Kremers și Bino, iar pentru ele Λ (5) ar trebui să implice o valoare mai mare de +0,0003 și poate chiar până la +0,0020.
Ca o consecință a tuturor acestor lucruri, investigația noastră a trebuit să fie îndreptată într-un mod special, ceea ce mi se pare destul de satisfăcător pentru scopul - găsirea celor mai probabile valori ale compresiei în limita de la n = 8 la 71 = 100 pe baza observațiilor, dintre care doar două limitative sunt cele mai de încredere. Treaba ar fi mai simplă dacă s-ar putea considera că oud. greutatea atât pentru H_2SO_4 cât și pentru n = 8 și m = 100 se determină fără eroare, dar nu trebuie să uităm că aceste numere au și propria lor eroare.
Valorile ~ în limita indicată la 0° sunt:
n = 8 10203040507090100
C = 6.221 6.9078.7819.83210.23610.49610.4459.9749.664
P A OQÆ1.4482.2783.0513.9084.7646.7029.02310.347
CU -
(A) = 1.289 1.4492.2463.0523.8834.7586.7039.02410.367
calculului conform formulei (A), conform căreia
unde n = n~ 1Q = 0,05n - 0,5. Acest x a fost luat pentru a facilita calculul, când am luat pentru n \u003d 10, 30, 50, 70 și 90 pentru cele originale. Consider datele pentru η = 20 îndoielnice în sine, iar datele pentru η = 40 nu au fost luate doar pentru că prin aceasta s-ar încălca egalitatea golurilor, ceea ce facilitează foarte mult orice calcul de interpolare. Pentru calculul inițial nu am luat cele mai de încredere două numere mr = 8 și n = 100, deoarece prin ele am vrut să testez aplicabilitatea formulei pe care o căutam. S-a dovedit, aparent, destul de satisfăcător chiar și pentru aceste date, deși nu au fost luate pentru calcul și sunt în afara limitelor interpolării. Pentru

l \u003d 8 conform (A) găsim C \u003d 6,206 în loc de 6,221, ceea ce satisface posibilele erori în determinarea experimentală, deoarece ud. greutatea din (A) este calculată ca 1,2343, iar observația dă 1,2345. În mod similar, pentru n = 100, formula dă C = 9,646, în loc de 9,665, și am văzut mai sus că aici ne putem aștepta la o eroare Δ (C) care ajunge până la ± 0,046 și a ajuns doar până la 0,019. Dacă atunci s-a dovedit a fi o diferență destul de semnificativă între compresia calculată (C = 8,905) și cea experimentală (C = 8,781), atunci aceasta se aplică tocmai acelui n = 20, pentru care în sp. greutate, există o discrepanță considerabilă. Conform formulei (A) obținem 5 = 1,4327, iar Kremere dă 1,4318, Bino 1,432, Marignac 1,4299, dar numerele Kolb dau 1,433, așa că aici formula (A) nu se îndepărtează de experiență mai departe decât posibilele erori și contradicții existente. Și din moment ce satisface un set imens de date de la p = 30 la /? = 85°/0, atunci formula (A) poate fi considerată mai probabilă decât observațiile individuale, mai ales în cazul indicațiilor contradictorii, ca și pentru η = 20.
Deși în acest fel formula (A) satisface experiența într-o măsură suficientă, cu toate acestea nu poate fi considerată o expresie neîndoielnică a realității, deoarece a fost dedusă, în primul rând, fără cunoașterea legii adevărate, care urmează contracției în timpul dizolvării și, în al doilea rând, , fără definiții deosebit de atente, care stau tocmai în limita concentrațiilor de la care a fost găsit. Și din moment ce cea mai mare compresie se află în această limită, este imposibil să judeci cu certitudine despre poziția sa prin formulă. Este suficient să reamintim că în compresie va fi o eroare de aproximativ + 0,05, dacă în ud. scalele vor avea o eroare de + 0,0003, iar pentru acuratețea acestui grad în bătăi. solzile de soluții de acid sulfuric nu pot fi garantate. Prin urmare, este imposibil de așteptat din datele existente soluția întrebării: unde în apropierea compozițiilor η = 50 până la η = 70 (/? de la 70 la 80) se află cea mai mare compresie, deoarece în această limită C se modifică foarte puțin de la 10,50 până la 10,45, adică numai prin mărimea erorii posibile. Dacă formula (A) indică faptul că cea mai mare compresie este de aproximativ n = 55, atunci aceasta înseamnă că se află undeva în apropierea acestui loc și

datele moderne nu rezolvă această problemă cu o acuratețe mai mare de n de la 45 la 60. Problema coincidenței acestei cele mai mari compresii cu o anumită compoziție de $H_2SO_42H_2O$, pentru care n = 50, poate fi acum elucidată, mi se pare, numai în două moduri, care sunt dedicate următorului paragraf.
§ 54. Dacă cea mai mare comprimare corespunde unei anumite compoziții $H_2SO_42H_2O$ datorită faptului că între apă și acid sulfuric la raportul de greutăți indicat există un efect deosebit de semnificativ, în conformitate cu proprietățile chimice ale principiilor constitutive, atunci trebuie așteptați-vă că acest efect, la fel ca toate cele similare, b ^ va fi exprimat mai slab sau mai clar odată cu o schimbare a temperaturii și își va păstra existența într-o limită de temperatură destul de largă, adică nu va dispărea odată cu schimbarea sa. Prin urmare, a fost foarte interesant, pe baza datelor disponibile, să se determine modificarea compresiei la diferite temperaturi, desigur, în cel mai larg interval posibil și, în principal, să se determine cea mai mare compresie. Doar un Kremers are o serie de date uniform colectate de acest fel și le-am folosit în continuare, fără să le adaug datele

altcuiva, deja pentru că în cazul în cauză era deosebit de important să nu existe atât acuratețea absolută a compresiei. valorile, dar variabilitatea lor relativă, dar în numerele unuia și aceluiași observator, în plus, precum Kremer, dacă ne putem aștepta la erori, atunci acestea sunt nesemnificative și uniforme. Fără alte explicații, dau rezultatul direct al calculelor, al căror rezultat a fost direct numerele lui Kremers însuși, date în § 33.1. Compoziția este exprimată, ca mai sus, prin n (numărul de particule de H28O4 la 100 de particule de apă), numerele sunt date pentru 60 ° și 100 °. Acidului sulfuric H_2SO_4 i se dă cea mai probabilă sp. greutăți ^=1,8528; ^-=1,7930; ^-= 1,7557. Compresiunile sunt date la 100 de volume din soluția care apare (§ 53) și sunt date numai cu sutimi, deoarece în ele eroarea este probabil mai mare de 5, adică mai mult de + 0,05; Datele reprezentate

1 Pentru toate concentrațiile de la c = 171 la c = 537.

pe desenul atașat sub formă de curbe solide, iar abcisele sunt cantitățile și, ca la § 53. Desenul arată și curba de compresie la 0 °, judecând după totalitatea datelor luate în considerare în paragraful anterior:

C -   171.1207.1250.6316.9358.9405.7453.2536.7
p -   31.438.046.158.165.874.583.398.6
60° 67 =   8.899.269.599.769.579.679.318.87
100°C =   9.119.449.739.819.579.639.248.76

Aceste numere și diagrama însoțitoare arată că
schimbarea temperaturii, poziția celei mai mari compresii rămâne aceeași. Chiar și la temperaturi mai ridicate devine mai clar de 0°. Aceasta este notă-
tiya atunci când
compresia se modifică semnificativ, dar
Comprimarea C la 100 de volume din soluția rezultată cu o modificare în n în formula $nH_2SO_4 + 100H_2O$ și la temperaturi de 0,60 și 100°.
sau și def-extensii (A)
la
mai important, la toate temperaturile, cea mai mare modificare a densității cu temperatura
IDS
tur
separator
cel mai mare răspuns (§ 37) nu este $H_2SO_42H_2O$, ca cea mai mare compresie, ci corespunde compoziției $H_2SO_4H_2O$, care ar trebui să afecteze puternic schimbarea compresiei. Această influență a afectat în schimbarea curburii curbelor, dar nu în poziția de cea mai mare compresie. Fără a se mai lua în considerare modificările compresiei cu schimbarea temperaturii, și fără a insista asupra acelor erori de date (de exemplu, în Kremers la c = 358,9 și 405,7, sau cel puțin într-una dintre aceste date), care devin evidente la studierea compresiei, consider că este necesar
Este de remarcat faptul că invarianța în limita de acuratețe a definițiilor poziției celei mai mari compresii dă mult mai mult drept de a fi de acord cu Yure (§ 40) decât cu Beano (§ 42), și, prin urmare, mai devreme.

apariția unor definiții noi, deosebit de atente, trebuie avut în vedere că atunci când H_2SO_4 este combinat cu H_2O, cea mai mare compresie are loc în apropierea raportului la care cel mai mare posibil, conform învățăturilor chimice ale timpului, hidratul de HeSO6 corespunzător SO_5 are loc cu înlocuirea întregului oxigen cu o cantitate echivalentă de reziduuri de apă S (OH)6, la fel cum cel mai mare hidrat corespunzător lui C_2H_6 este acidul oxalic cristalin $C_2(OH)_6 = H_2C_2O_4 2H_2O$. Atât în el, cât și în acidul sulfuric, doar doi dintre cei șase hidrogeni sunt de obicei înlocuiți cu metale, iar dacă pentru acidul oxalic hidratul complet este recunoscut datorită existenței sale separate, atunci acest lucru nu poate servi încă pentru a nega hidratul superior al acidului sulfuric, deoarece se demonstrează într-un mod diferit. Deci, fluorul, deși nu au știut să se izoleze mult timp, a trebuit să fie recunoscut și nu există niciun motiv să se afirme că nu ar exista nicio modalitate de a obține H2SO'2H2O într-o independență separată, deoarece în cele din urmă au găsit un modalitate de a obține fluor sub formă liberă.1 Dacă presupunem că într-adevăr, în plus, la toate temperaturile, acidul sulfuric cu apă dă cea mai mare compresie în timpul formării exact de $H_2SO_4 2H_2O$, atunci această ipoteză poate fi folosită ca bază pentru studiul și căutarea ulterioară a sp. greutatea solutiilor din compozitie. Fără a crede că în prezent, când legile generale ale soluțiilor nu sunt încă cunoscute, ar fi posibilă o rezolvare completă a problemelor care urmează, voi încerca, pe cât posibil, să facilitez calea unor considerații ulterioare, raportând asupra unor a numărului de încercări pe care le-am făcut. Mai mult, îmi îndrept observațiile către partea, care personal m-a convins doar că expresia (A) de mai sus (§ 53) în forma ei nu corespunde legii contracției, deși corespunde faptelor într-un grad suficient de exactitate. . Convins că ~ cu un grad suficient de precizie pentru gradul modern de precizie poate fi exprimat printr-o parabolă de ordinul trei ^- = a-\-bn-}-cn2-\-dn3, a trebuit să

1 Primele mele încercări de a cristaliza H_6SO_6 au fost nereușite, dar nu refuz să cred că această metodă poate da și succes.

încercați să explorați această dependență pe cât posibil. Evident, din ipoteza că la cea mai mare compresie C ar trebui să existe o condiție: a = cn1 2-\-2dn3, iar dacă apare la n = 50, atunci a = 2500 (cu ψ 100c?), de unde rezultă că cunoașterea unuia dintre acești trei coeficienți va facilita foarte mult căutarea celorlalți doi. Dar expresia .-g- = « + &n-|- cn^-^dn^ a fost adoptată de mine tocmai pentru a îndeplini condiția ca la n = 0 valoarea lui C să fie și ea egală cu zero [46] și acolo sunt suficiente date în apropierea ei, prin intermediul cărora valoarea constantei a poate fi determinată cu mare precizie, dacă ecuația noastră este capabilă să exprime nu numai C pentru n = 0, ci și pentru n de la 10 la 100.

Este evident că acuratețea determinării nu poate fi mai mare decât în C,1, adică trebuie permisă o eroare în a de cel puțin ±0,03. Calculând valoarea lui a din datele de la n = 0 la η = 10, o obținem = 0,64 la 0,69 și, prin urmare, luând media totală a = 0,650, ne vom apropia de datele experimentale, care în calculul anterior (A) (§ 53), dacă se rezolvă în n, dau a = 0,6438. Mai mult, nu există nicio îndoială că valorile apropiate de n = 0 până la η = 10 urmează foarte aproape de linia dreaptă exprimată aproximativ prin egalitatea =0,65-|-0,08n.

1 Dacă precizia este în C la un conținut scăzut de H_2SO_4, când compresia este, de asemenea, mică,
va fi JOD (Ó *), atunci precizia coeficientului va fi de aproximativ
t
Evident, va fi mai puțină precizie în determinarea compresiei. Dacă luăm A (Ó1) ±0,0001, atunci precizia lui a nu este mai mare de ±0,03.
2 Acest lucru și tot ce urmează, însă, se aplică numai soluțiilor care
conțin mai mult de $2H_2SO_4$ la $100H_2O$, deoarece există abateri în densitatea celor mai slabe soluții și toate informațiile despre soluțiile slabe arată că metodele de relație a acestora cu compresia sunt diferite de cele ale soluțiilor puternice și atunci când acidul sulfuric însuși este amestecat cu o masă mică de apă, aceasta este evidentă și a fost analizată mai sus
(§ 48).

= 0,650, apoi cu -J- 100d = 0,00026. Este evident că atunci
-D- -0,65
------0,00026p = b + d (100η ψ η2).
Sau y = b-\-dx. Prin urmare, ar trebui să se obțină o dependență dreaptă a lui y de x, iar din aceasta valorile b și d pot fi găsite cu o mai mare siguranță din totalitatea datelor, dacă toate premisele sunt adevărate. Găsim valorile lui y (care sunt egale cu prima parte a egalității anterioare) și x (care sunt egale cu IOOηψη2):
n = 8102030405070901OO
X = 864110024003900560075091190017100200OO
1000y = 77.477.276.272.271.069.368.369.671.0
Aceste numere r/ se schimbă evident cu suficientă regularitate, dar nu în linie dreaptă cu x, deoarece pe măsură ce x crește, ele mai întâi scad treptat, apoi cresc clar. Prin urmare, consider dovedit că forma expresiei D = a ψ bn sp2 4~ dn3 nu corespunde adevăratei dependențe a compresiei de numărul de particule de acid sulfuric în soluție.
§ 55. Între timp, în comprimare, este vizibilă simplitatea comparativă a schimbării, astfel încât se pune involuntar problema studierii dependenței acesteia de compoziție. Mai mult, au existat deja încercări de exprimare, iar dacă vor fi încununate cu succes, se va rezolva și dependența de oud. greutate din compozitie, deoarece densitatea de compresie se calculeaza usor, cunoscand bataile. greutatea substantelor care formeaza solutia. Prin urmare, reluăm încă o dată problema formei curbei de compresie. În secțiunile precedente am considerat o parte din mijloc a întregii curbe, dar în cele ce urmează ne vom opri nu numai asupra întregii curbe, ci mai ales asupra ramurilor inițiale și finale ale acesteia. Pentru a nu pierde din vedere compoziția chimică a soluției, dar în același timp, în același sens, să luăm în considerare ambele ramuri finale

curba,1 exprimăm acum compoziția soluțiilor prin conținutul de r (§ 14) numărul de particule de apă și acid sulfuric, presupunând că suma particulelor este 100. Prin urmare, compoziția °cd) "și DECI cea mai mare compresie (la 100 de volume din soluția rezultată) corespunde cu r = 33,33. În investigații ulterioare, totuși, să lăsăm deoparte pentru moment modul obișnuit de exprimare a contracției și să luăm altul, care mi se pare că exprimă clar totalitatea tuturor modificărilor

volumetrice care apar în timpul dizolvării. Și anume, determinăm volumele reale corespunzătoare la 100 de particule de soluție. Dacă soluția conține rH_2SO_4 și (100 - g) H_2O, atunci greutatea a 100 de particule din soluția P va fi cunoscută: P = 98 g (100 - g) 18 = 80 g - | -1800. Împărțind această greutate la S, obținem volumul V corespunzător la 100 de particule de soluție.2 În acest sens, a fost întocmit tabelul de mai jos [vezi. p. 626] şi desenul corespunzător acestuia [vezi. p. 631]. Desenul dă direct volumul relativ ocupat de soluție, iar dacă nu ar exista compresie, atunci punctele de capăt ar fi conectate printr-o linie dreaptă. Metoda de exprimare aleasă face ușoară includerea acidului fumant și anhidridei sulfurice (r = 0) într-un studiu al totalității fenomenelor observate cu acidul sulfuric, dacă compoziția acidului sulfuric fumant este exprimată în termeni de r'H_2SO_4-] -(100 - - r')SO_3. De asemenea, remarcăm că, atunci când exprimăm rH_2SO_4 - | - (100 - g)H_2O, numărul de particule de H_2O cu includerea apei conținute în H_2SO_4 = = 100 și variabila r arată numărul de particule de SO_3 la 100H_2O, iar când se exprimă compoziția în termeni de r'H_2SO_4 -|- (100 - r')SO_3 număr de particule de SO_3 = 100, iar r' indică numărul de particule de H_2O per 100SO_3. Pentru a aprecia mai îndeaproape modificarea volumelor din jurul H_2SO_4 însuși, în tabelul atașat, unele bătăi sunt preluate din § 48 și § 34. ponderi care nu au fost incluse în tabelul anterior, deoarece au fost obținute din experimente cu ajutorul unor ipoteze

1 Dacă compoziția ar fi exprimată în termeni de n, este ușor de văzut capătul aproape de apă, dar capătul apropiat de H2SCH nu este vizibil, deoarece merge la infinit.

2 Valorile lui V sunt egale cu 100 w în tabelul de la § 51, adică și, ca și wt, exprimă
volumul specific mediu al particulelor de soluție.

H'SO4	h°°Pv=4SO8Pi	%H2SO4
M = 0	0,999918001800,2r1= 018001800,2P = θ	
0.249	1.0099181991802.10.2491815.41797.61.34	
0.498	1.01921839.81805.20.4951830.71796.22.65	
0.990	1.03721879.21811.80.9801861.81795.05.16	
1.961	1.07161956.91826.21.9231919.21790.99.82	
3.846	1.13362107.71859.33.7042029.61790.417.88	
7.407	1.23452392.61938.16.9002227.81804.630.34	
9.091	1.27602527.31980.68.3332316.61815.535.25	
16.667	1.43113133.32189.414.2852685.71876.652.13	
23.077	1.53703646.22372.318.7502962.51927.562.02	
28.571	1.61024085.72537.522.2233177.81973.568.53	
33.333	1.66554466.72681.925.0003350.02011.473.13	
41.176	1.73825094.12930.729.1663608.32075.979.22	
47.370	1.78025589.63139.932.1433792.92130.683.05	
50	1.79435800.03232.533.3333866.62154.984.48	
66.667	1.84357133.33869.440.0004280.02312.791.59	
77.727	1.85268018f24327.743.7334511.42435.295	
90	1.85599000.04849.447.3684736.82552.398	
100	1.85289800.05289.3504900.02644.6100	
r' = 90	1.87739620.05124.452.6325063.22696.5101.87	
80	1.90759440.04948.955.5565244.42749.3103.81	
60	1.97939080.04567.562.5005675.02867.1107.93	
25	2.03558450.04151.380.0006760.03321.1115.98	
0	2.0088000.03984.01008000.03984.0122.50	

ny și nu constituie un rezultat direct al observațiilor. Tabelul atașat are două rânduri de coloane. În primul rând, sunt date m sau r' și P și V corespunzătoare, adică rezultatul este acid sulfuric normal H_2SO_4, care dă o soluție fie cu (100 - g)HIO, fie cu (100 - r')SO_3 À în a doua, într-un număr de coloane, este dat Gy Rg și când se ia ca rezultat anhidrida sulfuric SO_3, care cu apă dă fie soluții obișnuite de acid sulfuric, fie acid fumant. În acest caz, numărul total de agenți de curățare este din nou luat ca 100 și exprimă numărul de particule de SO_3, prin urmare, numărul de particule. apa =
KTT9GCh gx 100 g100 η
- (100 - rj)H_2O. Este evident, prin urmare, că Γi = 100 + г= 2n+i00
10000 .apt>
sau rt = i și suma greutăților tuturor celor 100 de particule este Pγ - \u003d 80 ^ 4-18 (100 - ^) \u003d 62 r, + 1800; același volum După volum
din primul rând V, se poate aprecia cât de mult se modifică volumul atunci când particulele de apă din soluție sunt înlocuite cu același număr de particule de acid sulfuric sau acestea din urmă cu anhidridă sulfuric, iar studiul volumelor se împarte în două: studiul înlocuirii apei cu particule de H_2SO_4 și SO_3. Când se studiază volumele celui de-al doilea rând, H_2SO_4 însuși ocupă mijlocul, deoarece r = 50, iar tranziția sa atât la soluții slabe, cât și la acid fumant este exprimată într-un fel. Deoarece H_2SO_4 însuși eliberează vapori de SO_3 atunci când este încălzit, este evident că particulele de SO_3 gata preparate pot fi recunoscute în el și, prin urmare, al doilea tip de studiu al volumelor este deosebit de instructiv. De asemenea, consider necesar să remarc că studiul relațiilor volumetrice în forma pe care o prezentăm aici nu necesită cunoașterea (și cu mare precizie) a volumului unei substanțe dizolvate în apă, deoarece fiecare volum se obține numai pe baza informatii legate de compozitie si sp. greutatea soluției la care se referă, în timp ce studiul compresiei (la 100 de volume de soluție care apare) necesită un studiu preliminar al substanței care se dizolvă. Acest lucru face posibilă aplicarea metodei propuse aici oricăror soluții ț de exemplu, la soluții de HC1 sau NaCl, chiar dacă nu am avut deloc.

concepte despre densitatea unei substanțe dizolvate lichide. Mai mult, metoda propusă aici pentru studiul fenomenelor de dizolvare are avantajul unei clarități complete. Întreaga problemă a dizolvării îi este prezentată într-o asemenea simplitate, cum ar fi amestecarea boabelor de diferite grade de finețe, de exemplu, mazărea și meiul, dacă, de dragul clarității, desigur, asemuim particulele de apă cu boabele de mei și particule de acid sulfuric la mazăre. 100L de boabe de mei ocupă un anumit volum și 100L de mazăre dau volum .
propriul volum r, care va diferi de cel calculat și va fi mai mic decât acesta. Dar când are loc o simplă amestecare mecanică, asemănătoare chiar cu amestecarea boabelor, ale căror spații pot conține și alte boabe adăugate, atunci este totuși imposibil ca înlocuirea boabelor mici cu altele mari să conducă la o scădere a volumului, deși prin înlocuirea unui număr dat de boabe mari cu același număr de boabe mici, o scădere a volumului, ajungând până la punctul în care volumul

rezultat este egal cu volumul boabelor mari rămase, deoarece boabele mici adăugate pot ocupa golurile rămas din boabele mari, adică volumul υγ (corespunzând 100L de boabe mari) se poate transforma într-un V mai mic chiar și până la ce?= , dar nu se poate
Λ
cu amestecare mecanică (100 - g) A de boabe mici cu g A de boabe mari, volumul este mai mic.Forțele chimice, la dizolvare prin acțiune, uneori se realizează chiar și astfel de compresiuni care sunt complet imposibile pentru amestecarea mecanică. Acest lucru se vede tocmai când se iau în considerare volumele Vp, deoarece volumul de apă este redus prin înlocuirea unui număr mic al particulelor sale cu un număr mic de particule mai mari de SO3 până la punctul în care acesta devine mai mic decât volumul apei în sine, ca se vede in tabelul atasat. Dar < cu toate acestea, în timpul dizolvării, pe care o luăm în considerare, niciodată

se realizează astfel încât volumul soluției v să fie mai mic decât sau
r0(100 - g) ï
— —-, dar este întotdeauna mai mică decât suma lor/
1 Dacă bile (sau boabe) cu un diametru dat umplu dens spațiul egal cu unitatea, atunci între ele, după cum arată calculul, 1 - 2π
rămâne un spațiu neocupat cu o capacitate de -g- = 0,302, iar în acest spațiu bile cu diametrul de cel mult 0,1547 din diametrul bilelor inițiale pot încăpea complet liber, astfel încât aceste bile mici să poată ocupa, fără a împinge bilele mari în afară, de la 30,2 la 0,255% din spațiul total Acest caz este exprimat schematic în desenul anexat. Un alt caz, totuși, apare mai des atunci când diametrul bilelor mici este de așa natură încât acestea nu pot încăpea liber în interiorul bilelor mari și sunt depărtate. În primul caz, înlocuirea unui anumit număr de bile mari cu același număr de bile mici va duce la faptul că volumul va scădea la ïθ0, în al doilea caz volumul va scădea, dar
vig
va fi mai mare decât JȚJq- - În soluții de acid sulfuric, fie că venim din SO_3 sau din HI $2SO_4$
dacă continuăm comparația, acest lucru va fi clar din volumul relativ al particulelor de apă (18,0) și acid sulfuric H_2SO_4 (52,9) sau SO_3 (39,8). Dacă mergem în altă direcție, adică luăm r > 0 volumul masei bilelor mici, atunci înlocuirea lor cu un număr egal de bile mari ar trebui să conducă la faptul că
. ¿«r>0 (100 - r) „r>o (100 - r)
volumul va fi mai mare decât -------íõõ----' dar mai mic decât
---------ICУ— +
eu U1G
+ așa cum este ionatic în esență. Deși nu acord o semnificație reală tuturor acestei reprezentări figurative în raport cu înțelegerea naturii soluțiilor, cu toate acestea, am făcut mai multe experimente corespunzătoare cu granule de diferite diametre, iar experimentul a confirmat calculul. Și el, de altfel, explică în modul cel mai evident fenomenul că adăugarea primelor cantități de apă la H_2SO_4 a sp. greutatea crește: între particulele mari de acid sulfuric se potrivesc particule mici de apă, împingându-le puțin, iar masa, în volum [formată, vol. bate greutate, între tm^

Reprezentarea schematică a amestecării mecanice a bilelor mari A cu B1 mici, care nu pot depărta bilele mari, i.e. atunci când este amestecat, dați o compresie mare.
, doar acesta din urmă se observă, și

Diagrama atașată, prin curba sa inferioară, mergând de la H_2O la SO_3, exprimă modificarea volumului la dizolvarea acestor substanțe. Forma curbei din jumătatea sa inferioară este cunoscută cu suficientă acuratețe, în timp ce în jumătatea superioară, corespunzătoare acidului fumant, doar aproximativ. Dar chiar și așa, este evident că în apropierea acidului sulfuric normal, pentru care rx = 50, există o modificare clară a dependenței volumului de compoziție, care se exprimă într-o astfel de modificare a pantei curbei, pe care o vom numi „ruperea” curbei. Între SO_3 și H_2O, fără îndoială, compusul cel mai caracteristic este H_2SO_4 și se exprimă brusc și destul de clar în curba volumelor. Pentru a vedea această fractură fără o imagine grafică, aveți nevoie de άνΛ tt
pentru a cunoaște schimbarea în vg cu modificarea în gr, adică Conform calculului, se dovedește că această valoare la 50% este aproape de 9,1 dacă compoziția conține mai multă apă decât în H_2SO_4 și când cantitatea de apă
mai puțin decât în H_2SO_4, apoi la 50% este aproape de 5,1, adică la H_2SO_4 apare o discontinuitate și această valoare se schimbă imediat aproape la un dublu. Pentru noi, acesta nu este primul caz de rupere a curbei tocmai în jurul H_2SO_4. Curbe determinante
S extensii (§ 37), logaritm (§ 52), ud. greutatea si bataile volum
O
(§ 53) reprezintă și o fractură lângă H_2SO_4. Și nu trebuie să uităm că H_2SO_4 este un corp fragil, eliberează SO_3, dă cel mai puternic hidrat de Marignac, apropiat ca compoziție de H_2SO_4 0.1H_2O. Prin urmare, obținerea acelor modificări care se observă la determinare
crește. În sensul teoriei soluțiilor, comparațiile figurative anterioare suferă de faptul că acum ne lipsesc informațiile despre greutatea particulelor de apă și acid sulfuric, poate că apa reprezintă de fapt particule de H_6O_3, așa cum se susține adesea, și apoi toate concluziile se va dovedi a fi diferit. Dar mi se pare că, din punct de vedere pedagogic sau demonstrativ, comparațiile de mai sus pot oferi deja un anumit serviciu prin faptul că arată clar chimia soluțiilor. Cu amestecarea mecanică, nu poate fi ceea ce se observă la prima adăugare de SO_3 la H_2O - volumul particulelor de H00 scade, iar particulele adăugate (SO_3) sunt mai mari decât cele înlocuite (H_2O).

bate greutăți, face în mod clar posibilă recunoașterea anumitor *
compuși chimici. Această consecință cea mai importantă, extrasă din cunoașterea subiectului studiat, trebuie luată ca bază pentru tratarea teoretică a soluțiilor. O vom dezvolta în paragrafele următoare. Deci abia aștept fundul
Abscisa arată procentul de particule (rH_2SO_4 sau t^SO_3) în 100 de particule dintr-o soluție formată din apă și SO_3, sau H_2O și H_2SO_4, sau (curba superioară) SO_3 și H_2SO_4.
Ordonatele sunt volumele a 100 de particule.

curba care merge de la H_2O la SO_3, posibilitatea exprimarii acesteia printr-o lege simpla. Legea acestei curbe trebuie, fără îndoială, să exprime într-un fel sau altul (de exemplu, prin intermediul unor cantități imaginare sau părți imaginare ale curbelor) formarea unui anumit compus H_2SO_4, iar timpul nostru, în opinia mea, nu corespunde încercărilor. acum să rezolvăm o problemă similară care, fără îndoială, va fi rezolvată prin metode similare celor aplicate cinematicii.

Pentru prima dată, se pare că curba medie care merge de la H_2O la H_2SO_4 se distinge prin simplitatea ei, ceea ce permite și acum o încercare de a exprima întreaga dependență a lui v de r într-un mod simplu, deoarece armonia curbei este foarte parazit, nu este vizibilă nicio urmă de rupere în el. Chiar și la prima vedere și la prima abordare a subiectului, se pare că această curbă este aproape de o catenară, a cărei ecuație este

(g—B B—g\

eu p,

dar o analiză mai atentă a datelor cu o discuție asupra gradului lor de acuratețe arată că chiar și o astfel de funcție transcendentală este departe de a fi adevărată, mai ales în acea parte inferioară a curbei, care este aproape de apă și unde există multe date bune. Numeroase încercări, făcute de mine, de a exprima toată această dependență prin funcții parabolice, hiperbolice, dar „permanente și trigonometrice de formă simplă, cu câteva constante, au rămas și ele complet nereușite, iar într-unul din paragrafele următoare (§ 66) am încercați să explicați motivul unui astfel de eșec. Acum voi observa doar că de la H_2O la H_2SO_4 există un compus definit fără îndoială H2S0^ïï20 (dacă nu îi permitem nici pe alții, de exemplu, trihidrat, ca nu solitar), corespunzător lui r = 50. Nu se exprimă aici prin o pauza; tot ce se poate observa în legătură cu ea este doar că în apropierea ei (dar nu pretind că este tocmai cu ea) se află cea mai mare abatere a curbei de la dreapta care leagă punctele r = 0 și r = 100, deoarece , mergând de la apă, la început mult mai puțin de 34,9, dar, crescând treptat, trecând peste r = 50, devine mai mare de 34,9, iar acest număr este diferența dintre volumele de particule de acid sulfuric și apă. Într-un cuvânt, chiar și într-o formă simplificată, curba compresiilor sau modificărilor de volume nu reprezintă simplitatea algebrică în întregime și, prin urmare, după părerea mea, nu poate fi folosită nu numai pentru a găsi legea dependenței sp. greutate din compoziție, dar chiar și pentru interpolare simplă. Dar în finala lor

părți ale curbei de compresie este extrem de simplă și, prin urmare, convenabilă pentru interpolare. Următoarea secțiune este dedicată acestui subiect.

§ 56. Pentru soluțiile cele mai puternice de H_2SO_4, pentru care r variază de la 66 la 100% (p - de la 91 la 100%), curba de volum este atât de aproape de o linie dreaptă încât, în limita de precizie a observațiilor existente (§ 56). 48), se poate accepta pe bună dreptate pentru o curbă de ordinul doi. Luând v pentru una și r pentru o altă variabilă și pornind de la datele pentru r = 100, ca fiind cele mai de încredere în acest domeniu, obținem pentru p = 91,59, sau r = 66,667, valoarea variabilei este - = 42,591, pentru r = 77,727 la   fel -

coeficientul = 43,173, iar pentru r = 90 acesta = 43,990, deci se poate lua = 44,550 - 0,0600 (100 - r). Din aceasta rezultă, înlocuind valoarea sa cu v, că
r> \u003d 5289,3 - 44,55 (100 - r) C- 0,06 (100 - r) 2 \u003d 8âr + 1800.
Și de aici, luând, obținem cea mai mare ritm. ponderea este caracteristică unei soluții pentru care r = 88,0 sau p = 97,6%, ceea ce este aproape* de realitate. Aceasta înseamnă că apariția soluțiilor de acid sulfuric în mediu, care are cea mai mare densitate, este o consecință naturală a legii conform căreia apar modificări de volume în timpul formării acestor soluții. Dacă nu s-ar ști că cea mai mare densitate nu aparține H_2SO_4, ci unei soluții care conține aproximativ 2% apă, atunci această consecință ar putea fi dedusă din cunoașterea formei curbei pe care o luăm în considerare, adică din cunoașterea că curba v = f(r) este concav spre axa r și chiar lângă r = 100 tot nu devine drept, deși diferă deja puțin de acesta.
În ceea ce privește celălalt capăt al curbei care exprimă volumele v în raport cu r, atunci curbura (adică valoarea lui v) crește atât de rapid în el, încât expresiile empirice de o formă simplă se dovedesc a fi insuficiente pentru a exprima această parte.

curbă și, prin urmare, pentru cele șase soluții cele mai slabe (§ 51) revenim la expresia care, aparent (§ 53), reprezintă o dependență liniară de u lângă apă:

p —■ 1,34	2,65*5,169,82*17,8830,34*
n = 0,25	-0,51248
-£-=0,656	0,7260.7890.8590.9891.286
0.717	0.7360.6990.8460.9941.289

Ultima linie oferă valorile lui n ~ C' găsite prin formula
-Δ = 0,699 0,0737p, iar această formulă se obține prin metoda minimului cele mai înalte pătrate dintre cele trei date cele mai fiabile pentru n = 0,5, 2 și 8. Cea mai mare diferență dintre calcul și observație corespunde cu n = 1. Conform formulei, sp . greutatea 1,0387, iar Marignac dă 1,0372, Ostwald 1,0374, Kremere 1,0371; de aceea este imposibil să credem că adevăratul oud. greutatea era atât de mare cât reiese dintr-o formulă ♦ probabilă de formă simplă. În consecință, aici, ca și în cazurile precedente, nici măcar o ramură mică sau o parte a unei curbe volumetrice nu este exprimată suficient de satisfăcător printr-o formulă simplă. Și curba de volum în aparență (§ 53), cel puțin, este mai simplă decât alte curbe care descriu schimbarea densității cu compoziția soluțiilor de acid sulfuric.
§ 57. Ne întoarcem acum la considerarea dependenţei
• de la u, tocmai pentru că Grosgans și alții o consideră a fi o dreaptă extrem de simplă, care corespunde (§ 28) dependenței hiperbolice a lui S față de u. Analiza acestei probleme în raport cu soluțiile de acid sulfuric este cu atât mai necesară, pentru sarea de masă dependența hiperbolică s-a dovedit a fi suficient de precisă în limita erorilor de observație, prin urmare solubilitatea este relativ mică și de la 0 crește doar în sus la
aici merge la infinit, iar în întreaga scară de solubilitate există date fiabile cu o eroare Δ (5), în medie, desigur, care nu depășește +0,0005. Mai sus (§ 28) am văzut
ce sus-ce
ȘI,

că expresia hiperbolică, fiind aplicabilă dependenței de bătăi. greutatea pe n, aplicabilă și dependenței de bătăi. greutăți de la p și de la m. Dacă, de exemplu, pentru soluții de acid sulfuric, p „ \u003d
Ò - ÒQ
= A1-}-B1p, apoi cu n c = A 4-Bn, unde se găsesc constantele A și B-n
---------------- nQ
variază în dependenţă simplă de constantele anterioare A şi
1
Atunci vor fi valabile și egalitățile y-^- = A2-|-B2mn și --!L = a3-\-B3(S - 50), unde constantele Ai și B3 sunt toate într-o dependență definită reciproc. Mai mult, observăm aici că dacă expresia hiperbolică valabil pentru aceste soluții de 100H2O pM, apoi valoarea lui n, Despre ÒQ unde este ritmul. greutatea substanței M, SQ - apă și 5 - soluția lor, este egală cu constanta. Acest lucru face ușor de văzut gradul de aplicabilitate al expresiei hiperbolice la soluții de acid sulfuric, deoarece 1,8528, prin urmare, pentru dis-p (1,8528 - ó*) T|-g
,
la 0° ¿ _ 0 99987 Pentru demonstrație, iau doar cinci observații cele mai de încredere (§ 51):
η = 0,5 2850-100
5 = 1,0192 1,07161,23451,66551,7943
4= 21.09 a 21.7821.0814.077.31
Este evident că pentru soluțiile slabe se mai poate gândi la aplicabilitatea dependenței hiperbolice, dar din soluțiile puternice se vede că nici măcar aproximativ nu satisface realitatea. Dacă luăm -g-= 21,08, atunci pentru η = 100 obținem
1 Pentru că
bate a cărui greutate = n (S, - S) n ~ S-SQ '
la
n \u003d co, când se obține o soluție, obținem 1 \u003d B; prin urmare A= ” 1—
οχ - ^0 & - "0/

S = 1,7373 în loc de 1,7943; infidelitatea este evidentă. Chiar și pentru η = 2 este imposibil, în limita erorilor de observație, să fie luat egal cu 21,08, deși pentru n=0,5 și pentru n = 8 acest număr se dovedește a fi
^4
permanent. Presupunând că pentru n = 2 valoarea - = 21,08, semi-
chim
5= 1,0737, iar după * Kremers 1,0716, după Marignac 1,0716
și de-a lungul
natam, cu modificarea procentului (p - curba superioara) si batailor. greutatea (S - curba inferioară) a acidului sulfuric.
Ostwald 1.0717, iar erorile = -0.0020 în definiția lor nu pot fi permise.
Din aceasta reiese clar că expresia hiperbolică, precum și - și toate cele de mai sus, nu pot exprima dependența lui y. greutatea din compoziția soluțiilor de acid sulfuric, nu numai în întregime, ci chiar și în zonele individuale de solubilitate. Acest lucru este demonstrat

și de diagramele atașate aici. Curba superioară oferă schimbarea de la p s , reprezentată ca ordi-
n - 0 nata, în termeni de interes trasat de-a lungul absciselor, iar cea inferioară, cu aceleași ordonate, este prezentată de-a lungul absciselor egale cu S. Dacă dependența hiperbolică ar fi exactă, atunci valorile lui $

ar fi situat pe linia dreaptă A-\-Bp, a. se obţine o curbă foarte complexă. Atrage atenția asupra a trei puncte speciale: 1) la />= 100, adică la H_2SO_4, curba se rupe; 2) lângă p = 85, sau la $H_2SO_4H_2O$ cea mai mică valoare (la 83,05 ordonate = 106,43, la 84,48 = 106,35 și la 91,59 = 108,57) și 3) lângă p = t£jQì sau H2SO40 relativ= 1201 H3, pentru că la 42O40 = maxim. /0 orcinata = 134,3;la 2,65 = 137,3;la 5,16% = 138,4; Primele două puncte singulare corespund unor astfel de compoziții, care, în primul rând, există (cristalizează) separat, în al doilea rând, în alte proprietăți ale soluțiilor de acid sulfuric (§ 37) sunt exprimate într-un mod similar și, în al treilea rând, corespund? cei mai simpli hidrați definiți: H_2SO_4 și $H_2SO_4H_2O$, dar compoziția corespunzătoare celei mai mari valori de 0 s apare aici pentru prima dată și este situată lângă ó - ó0
un astfel de hidrat H2S04100H20, care nu a fost încă elucidat în alt fel în existența sa, dar îl vom întâlni din nou mai târziu și, prin urmare, acum vom trece la alte părți ale subiectului.
La prima vedere, poate părea că nesatisfăcătoarea formulei hiperbolice în raport cu soluțiile, chiar și slabe, de acid sulfuric poate depinde de faptul că, înainte de a fi dizolvat în exces de apă, dă hidrați cu H_2O sau cu $2H_2O$, < și prin urmare soluția ar trebui exprimată, de exemplu * prin H_6SO_6 -f- tiH2O. Dar am văzut deja în § 28 că, dacă ecuația hiperbolică este valabilă pentru o substanță anhidră, va fi valabilă și pentru orice apă luată ca rezultat și, prin urmare, invers, dacă dependența hiperbolică nu este valabilă pentru o substanță, pt. exemplu H_2SO_4, nu va fi aplicabil niciunui hidrat sau anhidridă. Dar, deoarece zona de aplicare a formulei hiperbolice se îngustează din cauza rezultatului unui compus apos (în loc de unul anhidru), se poate dovedi a fi aplicabil în limita erorilor existente.

observatii, si de aceea vom incerca solutii slabe de acid sulfuric, plecand de la hidratul H_6SO_6, care reprezinta cea mai mare compresie, considerandu-l 5 = 1,6655. Dacă compoziția soluțiilor este exprimată ca H_6SO_6 -|- m1H20, atunci dependența hiperbolică durează 1 1
forma vZZcT = Li + Bimi' cu mi = 0 se obține H«SO® și ! 6655_0 9999 = S-jSq
= Ag= 1,5024. Prin urmare, S-1 -0,9999-1,5024

t1 = 398	198984823
= 0,248	0,2540,2580,2590,260
tx = 10,5	831,330,5
Br = 0,263	0,2650,2720,2700,272

Este evident că Bg nu rămâne constantă, după cum rezultă din gi-
perbole ^-= Ax-|- a crește succesiv de la 0,25*

până la 0,27, iar dacă la m1 = 4 există o singură retragere, atunci se aplică
la cel dat (p = 52,13°/0), cel mai îndoielnic dintre toate. În consecință, este la fel de incompatibil cu natura soluțiilor să se considere hiperbola ca o expresie a dependenței lui S de m atât atunci când H_2SO_4 este luat ca rezultat, cât și când H_6SO_6 servește ca rezultat.
În cele din urmă, dacă limita de aplicabilitate a formulei hiperbolice este în continuare restrânsă, atunci, desigur, în limita posibilelor erori experimentale, aceasta poate fi considerată satisfăcătoare. Dar, într-o limită îngustă, chiar și o funcție logaritmică sau pur și simplu volumetrică sau o altă funcție poate fi considerată o curbă de ordinul doi, exprimată destul de precis, și chiar o linie dreaptă în limite și mai înguste și, prin urmare, dependența hiperbolică de 5 pe m sau n nu poate fi considerat satisfăcând esența problemei și, prin urmare, noi? și lăsăm examinarea sa ulterioară, Thomsen pentru a rezuma informațiile despre schimbarea acidului sulfuric.
§ 58. Celebrul termochimist danez
Poggendorf" (90, 274, 1853), stabilind bazele termochimiei prin studierea căldurii degajate în timpul dizolvării
trecand mai departe sa incerce ud. Greutățile soluției:
Thomsen în Anale

acid sulfuric, s-a orientat nu numai la teoria acestui subiect, ci și la teoria modificărilor densității acestor soluții. El pleacă de la o ipoteză care are multe aspecte atractive, și anume că atunci când sunt dizolvate, vitezele unghiulare ale oscilațiilor particulelor de lichide sunt egale, dar își păstrează razele de oscilație. Thomsen vede în pierderea forței de muncă care apare în același timp motivul separării căldurii și asta explică observațiile asupra căldurii de dizolvare a H1 2 *SO4 în apă. Apoi (p. 281), presupunând că la dizolvare particulele capătă același volum și viteză unghiulară egală, Thomsen concluzionează că modificarea volumelor are loc fără pierderi de forță de muncă, deoarece este exprimată în căldură. Ghidat de aceste considerații, Thomsen ajunge la o formulă care exprimă oud. greutate în funcție de variabila ti, adică numărul de particule de apă per particulă de H_2SO_4. Reproduc această funcție în forma în care Thomsen însuși o dă, aproape treizeci de ani mai târziu, în volumul al 2-lea din Thermochemistry (1882, p. 436):
r=18(m + 1)(t)|,
dacă compoziţia soluţiei este H2SO4-|-7nH2O.* Mărimile A şi B sunt două constante, în plus, sunt neapărat pozitive, deoarece, dacă una dintre ele ar fi negativă, fracţia care le cuprinde, pentru un m finit, ar fi fie egal cu zero, fie egal cu infinit, și acest lucru nu poate fi, deoarece atunci și volumul V ar deveni = 0 sau w, iar pentru orice valoare finită a lui m este o mărime complet definită, egală cu volumul specific al soluție, iar pentru soluții de acid sulfuric r> = 98 - p
wl8 ï -¡-r V,
\u003d - / Pe baza proprietății indicate a constantelor A și B, Thomsen demonstrează mai întâi că soluțiile de acid sulfuric nu pot fi
1 θST Volumul mediu al particulelor soluției și este egal cu
2
torul este menționat în § 55, iar volumul la putere -θ- este pătratul distanței

particule.

socotiți ca soluții de SO3 în H2O, deoarece atunci ambele constante sunt 15 °
sunt obținute negative. Apoi, conform datelor lui Beano, Thomsen determină valorile lui A și B, considerând că soluțiile de acid sulfuric conțin exact particule de H2SO4 și H2O și găsește A = 1,602 și B = 0,8201 și, în final, afirmă prin următoarea comparație că formula sa este de acord cu datele lui Beano:
t= 012345
Oud. Í formula 1.8371.7911.6561.5511.4721.412
greutate 1 Bino1.8371.7821.6531.5511.4761.419
Numărul 1.837 este luat pentru H2SO4 de la Marignac.
Lăsând deoparte toate primele argumente ale lui Thomsen, noi
să luăm în considerare doar concluzia lui, pentru că cu ea demonstrează nu numai validitatea argumentelor sale, ci și faptul că în soluțiile de acid sulfuric trebuie acceptată existența particulelor de H2SO4 și H2O și ambele concluzii, dacă ar fi adevărate. , ar putea fi considerată soluția la întreaga întrebare a bătăilor dependenței. greutatea compoziției.
În această comparație: 1) se iau numai soluții foarte puternice de acid sulfuric (de la 100 la *52°/0), în timp ce cele mai slabe soluții, după cum vom vedea mai jos, nu sunt potrivite formulei; 2) Thomsen nu și-a testat propriile observații cu privire la soluțiile de acid sulfuric (§ 49); 3) Thomsen a luat datele pentru H2SO4 de la Marignac, dar nu le-a corectat în raport cu apa la 15 °, apoi 15 ° deoarece consideră densitatea acesteia la 15 ° = 1 (după Marignac, cu greutatea specifică -^θ de H2SO4 = 1,8372, la ||z = 1,8387) și 4) diferența dintre calculul din experimentele lui Beano ajunge la m = i (datele pentru mn = 0 și mn = 3 au fost luate în considerare ca rezultat) până la 0,009,
1 Astfel, pentru soluțiile de acid sulfuric, conform lui Thomsen, ar trebui să fie 984-W. 18 l t JV Im + 1.602 \ 3
numără -----£-----= 18(t +1) 820t* θ' valoarea sp. greutăți S =
= o funcție definită comună din t.

pentru m = 5 la 0,007, iar astfel de erori nu pot fi suspectate în definițiile lui Beano, iar dacă sunt permise, atunci dependența lui s de m poate fi exprimată satisfăcător în diferite moduri în limita indicată. Din motivele indicate, trebuie făcută o nouă verificare a formulei lui Thomsen, pe baza celor mai sigure date (§ 51) la Pentru rezultat, vom lua, după cum Thomsen, ud. greutate H2SO4 θ θo
după Marignac și anume: 5 θδ = 1,8530. Dar în loc să luăm un alt dat pentru a găsi A și B, așa cum face Thomsen, reducem problema la determinarea constantei B din fiecare soluție individuală. Acest lucru este posibil deoarece la m = 0 we
, de unde A = B · 2,0514. Înlocuire (Ci - 1)
2.0514 - C / IF
rang o' = 1Sq
aceasta este valoarea lui L în formula Thomsen, determinăm B
_2
„ (98 + mi. 18) 3

prin Ci ne referim la ----!------
I^ιβί^+ΐ)]^
mi = 200   5012,521
0° 6*^= 1,0193   1,07171,23461,66561,7944
B= 0,34   0,460,630,810,83
Mărimea B, care în formula lui Thomsen ar trebui să fie constantă, se dovedește astfel a fi fără îndoială variabilă și nu din cauza acurateții insuficiente a observațiilor, ci de fapt, pentru că crește destul de corect. În consecință, formula Thomsen este la fel de puțin aplicabilă soluțiilor de acid sulfuric precum funcția hiperbolică sau logaritmică. Prin urmare, este evident că în ipotezele lui Thomsen sau în derivarea din ele a dependenței lui 5 de m, există undeva o incorectitudine.
După ce am luat în considerare concluzia lui Thomsen, nu consider că este necesar să mă opresc asupra predecesorului său Langberg, care, din câte știu, a fost primul care a aplicat luarea în considerare a soluțiilor 41 D. I. Mendeleev

expresii hiperbolice ale acidului sulfuric. Lucrările sale sunt citate în § 53. Voi observa doar că Langberg a fost primul care a văzut clar că există o legătură strânsă între modificările de volume și cantitatea de căldură eliberată în timpul dizolvării acidului sulfuric. El încearcă să exprime ambele fenomene printr-o formulă generală cu două constante =   . Și întrucât, conform acestei idei de bază, adoptat apoi de Thomsen, precum și de mulți alți cercetători, ar trebui să aștepte legătura dintre fenomenele de modificări de volum cu relații chimice fundamentale exprimate în separarea căldurii, și întrucât, din câte știu, acest subiect nu a fost clar demonstrat nicăieri și nici nu a fost dezvoltat nicăieri, sub forma unei comparații amănunțite și cât mai apropiate, consider că este necesar să apeleze la el. Acest lucru este cu atât mai util pentru că acum nimeni nu există nicio îndoială că eliberarea de căldură depinde în întregime de chimie și, demonstrând legătura dintre rapoartele de volum și efectul termic al dizolvării, confirmăm indirect din nou chimia soluțiilor.1
§ 59. Datele termochimice ale lui Thomsen referitoare la formarea soluțiilor de acid sulfuric, în mod corect, ar trebui preferate oricăror alte definiții de acest fel, mai ales că sunt foarte diverse, au fost observate la mase relativ mari de materie și conțin elemente de reciprocitate. verificare, indicând că toate condițiile au fost adoptate pentru ca din acestea să se poată trage concluzii cu toată acuratețea care este acum realizabilă. Aceste date (Thermochemische Untersuchungen, Bd. III, p. 44) constau din trei serii de observații repetate, al căror rezultat mediu îl dăm pentru că atunci
1 Nu este de prisos să ne amintim că căldura degajată în timpul formării compușilor chimici a fost considerată inițial (Lavoisier și Laplace) ca rezultat al unor modificări fizice survenite în timpul actului de conectare. Părerile care se întâlnesc și astăzi atât de des asupra soluțiilor, cât și asupra rezultatelor unor relații fizico-mecanice, în opinia mea, constituie o judecată inițială similară, complet firească, deși incompletă, chiar îngustă, dacă nu se extinde aceeași idee. la toţi şi toţi compuşii chimici.şi relaţii.

Să folosim aceste numere ale experimentelor lui Thomsen pentru concluzii ulterioare - pe lângă cele trase de autor însuși.
În prima serie de observații, Thomsen a determinat numărul de calorii corespunzător formării unei soluții având compoziția S03100H20 când 303mpgH2O a fost amestecat cu (100 - mJIPO:
mpi = 1   2346102050
16858   1047974405721
3750
1906
602
174e p"8]
Eroarea nu este mai mare de ¿¡U din numărul total de calorii.
În a doua serie de determinări, S0s/9H20 a fost amestecat cu /9H2O, astfel încât a apărut o soluție de SO32/9H2O:
β = 20   304060100200
r = 389   236193202207248
400
328
800
216e
Eroarea medie a acestor date se referă la valoarea lor. La asta
În aceeași serie se poate atribui ultima dată a primei serii, deoarece atunci / 9 = 50, și mai mult, din prima serie, se poate extrage o serie de numere incluse în a doua serie. Deci, de exemplu, SO310H2O eliberează 1906e, iar SO320H2O eliberează 602e, formând S03100H20 și, prin urmare, este fără îndoială că luând SO310H2O și adăugând UN2O la acesta, am obținut 6 1906 - 602 sau 1304e. În acest mod sau similar, din rândul I, II poate fi completat cu următoarele numere:
β== 1   23451050
r = 6379   47583690312026901304174e
O comparație a datelor arată că pe măsură ce β crește, numărul de unități de căldură mai întâi scade rapid, la /9 = 50 atinge cea mai mică valoare, apoi < crește din nou, atinge un maxim în jurul valorii de /9 = 400 și apoi scade din nou. .1
În a treia serie de determinări, Thomsen a luat anhidrida SO3, acidul pirosulfuric H2S2O7 și acidul normal H2SO4 și le-a amestecat
1 Thomsen a văzut această concluzie (p. 49). La paginile 48 și 49 are o greșeală de tipar: pentru β = 10 dă 704, urmat de 1304.

cu un număr mare de particule de apă pentru a avea suma căldurii degajate, în timp ce în rândurile anterioare s-a determinat doar diferența sau o parte din căldura degajată:
SO3   cu 1600H2Q furnizează 39165 calorii
SO3_Lh2O 2 "1600H20" 27160"
SO3H2O   „1050H20” 17847”
Precizie + ^θθ calorii totale.* 1
Din cele mai frumoase definiții ale sale, Thomsen a tras o serie de concluzii, pe care le enumerăm împreună cu observațiile noastre cu privire la acestea:
1. Thomsen și-a exprimat întregul set de definiții în termeni de dependență hiperbolică a cantității de căldură R de numărul de particule mĐ care se adaugă la H2SO4 și anume:

P t 17.860 . d.
dp+ 1,7983 *
Thomsen notează că abaterile realității de la această formulă hiperbolică nu depășesc 4%, dar acest lucru este adevărat numai în forma integrală, ca să spunem așa, pe care autorul a dat-o formulei sale și în forma diferențială pe care definițiile seriei. I și II au , abaterile realității de la formulă sunt atât de semnificative încât nu poate fi considerată ca o expresie a rezultatului definițiilor lui Thomsen / Să facem o verificare în raport cu datele din a doua serie pentru a o demonstra. Este evident că ar trebui să luăm β = τη1-]-1, sau soluția luată conține 7x = p- 1, iar soluția rezultată conține
Dacă prin Rx notăm cu (A) cantitatea de căldură degajată în timpul formării unui hidrat cu apă β-1, iar prin R2 - un hidrat cu apă 2β-1, atunci diferența va da calculată prin (A)
1 Numerele din seria a III-a se verifică prin însumarea numerelor extrase din
Seria I și II, așa cum va deveni clar din prezentarea noastră ulterioară. Această verificare întărește încrederea în minuțiozitatea observațiilor lui Thomsen, mai ales că el însuși nu a făcut o astfel de verificare.

cantitatea de căldură corespunzătoare celei observate în rândul II. Facem potrivire începând de la β=10 la β=800,
Prin formula (A) După experiență
β \u003d 10 Sh1 \u003d 9m2 \u003d 19l2 - Li \u003d 1430eg \u003d 1304e + 126
20 1939757389+368
30 2959515236+279
40 3979390193+197
50 4999314174+140
60 59119262202+ 60
100 99199158207— 49
200 19939980248-168
400 39979940328-288
800 799159920216-196
Pentru β = 30, formula este de două ori mai mare, iar pentru β = 200 de două ori
mai puțin cald decât experiment, dar pentru β mici, de la 1 la 4, diferența dintre formulă și observație nu depășește 3%. Este evident din corectitudinea în cursul diferențelor de experiență față de formulă că punctul aici nu este în nicio inexactitate în definiții, ci în faptul că formula (A) nu exprimă realitatea.
2. Thomsen explică o oarecare diferență (până la 4%) dintre realitate și formula (A) în felul următor, care se repetă într-o formă diferită în multe studii, mai ales când un gând preconceput conduce cercetătorul într-o anumită direcție în concluziile sale la compararea calculului cu observațiile .1 Thomsen consideră că căldura degajată în timpul formării soluțiilor de acid sulfuric are o sursă dublă: din acțiunea apei asupra acidului - aceasta
1 Și nu mă sfiesc să subliniez că empirismul sau bogăția materialului faptic adunat duce cel mai adesea la faptul că se gândește mai puțin la cântărirea și evaluarea lor decât la realizarea experimentelor. Numai în raportul de putere, într-o atitudine critică strictă - atât față de metodele experienței, cât și față de metodele de considerare a

acestora, ar trebui să se vadă rezultatul din labirintul faptelor care se împletesc și al explicațiilor lor.

costumul este exprimat prin hiperbolă, și dintr-o reducere a volumului după o altă lege („deren Wãrmeentwickelung einem abweichen-den Gesetze folgt”, p. 56). În raport cu această ipoteză, este izbitoare în primul rând ideea preconcepută că cele două fenomene – căldura dizolvării și contracției – sunt separate și, în consecință, acordul lor este eliminat la rădăcină. Atunci se pune întrebarea involuntar: nu depinde compresia de același lucru pe care Thomsen îl consideră a fi exprimat hiperbolic, adică de interacțiunea apei cu acidul? Toată lumea trebuie să răspundă în sensul că până când natura fenomenelor de căldură și compresiune nu este mai bine cunoscută, ambele trebuie în mod egal atribuite acțiunii apei asupra acidului. Principalul lucru care arată incorectitudinea ipotezei lui Thomsen este că ne obligă să ne așteptăm la o diferență între formula hiperbolică și realitate în regiunea în care compresia este cea mai mare, iar aici acordul, dimpotrivă, este mare și apare la slab. soluții, în care compresia este în măsura sa nu mare.

3. Thomsen consideră concluzia ca fiind deosebit de instructivă (tipărită mare la p. 9, vol. III din Thermochemische Untersuchungen) prin faptul că atunci când H2SO4 este diluat cu apă, cantitatea de căldură eliberată este o funcție continuă (continuirliche) a cantitatea de apă luată și, prin urmare, „căldura de dizolvare exclude orice posibilitate de a lua un anumit hidrat care conține H2SO4 și H2O („die Annahme bestimmter Hydrat in der Lõsung durchaus ausschliesst”).

Înainte de a judeca din faptele lui Thomsen însuși cât de corectă este această concluzie a lui, vom lua în considerare, pe baza propriilor observații ale lui Thomsen, cum este exprimată căldura de formare a hidratului recunoscut de el, adică. H2SO4, dacă formarea sa din SO3 este exprimată în modul în care Thomsen exprimă cantitățile de căldură separate atunci când H2SO4 este amestecat cu H2O. Comparăm aici cantitățile de căldură și 7? dezvoltate prin dizolvarea SO3 și H2SO4 în cantitățile indicate de particule de apă și atașăm o diagramă care arată ambele serii de numere:

SO3 + 0,5H1 2O Rx = 12005*1H2SO4 + 1H2O, R = 6379*
SO3 + 1H2O21308 2H2SO4 + 2H2O9418
SO3 + 2H2O27687h2so4 4- zn2o11137
SO3 + 3H2O30726H'2SO4 + 5H2O13108
SO3 + 4H2O32445H2SO4 + 9H2O14952
SO3+ 6H2O34416H2SO44-19H2O16256
SO3 + coHIO39168H2SO4+ coH2O17860

Dacă numerele fragmentare legate de H2SO4, Thomsen se conectează linii într-o linie continuă, apoi exact pe aceeași linie continuă nii) formă hiperbolică, se combină și observații fragmentare privind până la compușii SO3 cu apă. Parcursul ambelor curbe este același, mai ales dacă datele pentru SO3-{-0.5H2O sunt omise, ceea ce va fi adevărat, deoarece nu există nicio observație corespunzătoare pentru H2SO4 (4~0.5H2O, și probabil că ar avea o abatere de la hiperbola lui Thomsen). Dar punctul nu este acidul pirosulfuric, ci acidul sulfuric normal: cu originea soluțiilor de SO3 în apă se obține o curbă

„solidă”, iar dacă concluzia lui Thomsen ar fi corectă, atunci ar trebui să spună ce este între SO_3 și
Cantitatea de căldură (ordonate R, în calorii) eliberată atunci când un număr diferit de particule (=/n, reprezentate pe abscise) de apă se combină cu o particulă de anhidridă SO_3 sau acid normal H_2SO_4, conform lui Thomsen.
H_2O „deloc” (durchaus) nu apare hidrat. Și din moment ce acest lucru nu este adevărat, este clar că Thomsen, din continuitatea curbei sale, nu a avut dreptul să concluzioneze că între H_2SO_4 și D2O nu există hidrat. Din datele termice ale lui Thomsen trebuie să trageți tocmai o concluzie diferită și opusă. Într-adevăr, ce altceva decât educația anumitor
1 Din rândul III.
2 Conform III SO_3 cu 1600H20 = 39165, iar din experimentele I și II rezultă că H2SO* cu 1600H20 eliberează 17857, ceea ce înseamnă că SO_3 cu H_2O dă 21.308 calorii.

hidrați speciali, explicați seria a II-a de date Thomsen? În ea, de exemplu, minimul este evident, corespunzând aproximativ originii lui H2S04100H20 și am văzut deja o indicație a existenței unui „punct singular” în apropierea acestui hidrat atunci când luăm în considerare cantitățile c p c , iar aceeași indicație va fi repetat când trecem la distribuţie
Ò - óθ
privind. Dar principala obiecție care ar trebui ridicată împotriva concluziei principale a lui Thomsen este că însăși natura fenomenelor care apar atunci când H_2SO_4 este amestecat cu apa indică faptul că există un maxim cert și clar în căldura de formare a soluțiilor, care are o relație cu cea mai mare încălzire observată la amestecarea H_2SO_4 cu apă. Cu modul lui Thomsen de a cerceta și de a analiza datele, această consecință naturală dispare complet din vedere. De fapt, creșterea temperaturii care are loc atunci când H_2SO_4 este amestecat cu apă este tocmai modalitatea de a aprecia cantitatea de căldură și nu trebuie trecută cu vederea faptul că atunci când H_2SO_4 este amestecat cu o anumită cantitate.
temperatura apei crește mai întâi pe măsură ce cantitatea de apă crește, apoi scade, atingând o valoare nemăsurat de mică cu o masă infinită de apă. Vom îndrepta studiul relațiilor termochimice ale apei cu acidul sulfuric într-o direcție care este în relație directă cu cursul natural de mai sus al fenomenului. Pentru a face acest lucru, întregul fenomen trebuie exprimat într-o formă finală și luând m ca variabilă, obținem infinitul pentru apă și, prin urmare, numerele reale obținute cu și în apropierea acesteia dispar din revizuire.
§ 60. Cel mai simplu mod este de a lua procentele de greutate direct ca variabilă și de a găsi cantitatea de căldură q corespunzătoare formării a o sută de părți în greutate din soluție. Atunci pentru apă și acid sulfuric g = 0, prin urmare, cea mai mare cantitate de căldură trebuie să corespundă unei compoziții intermediare. Este necesar să se compare modificarea în q cu modificarea compresiei, care și pentru H_2O și H_2SO_4 = 0, dar pentru ca comparația să fie corectă, compresia trebuie determinată și la o sută de părți în greutate din soluție, de asemenea ca căldură de formare

sau cantitatea de căldură este legată de o sută de volume din soluția rezultată, așa cum se face referire de obicei la compresie (C în §§ 53 și 54). Dar dacă se dă g sau cantitatea de căldură la 100 de părți de soluție în greutate, atunci este ușor să găsim cantitatea de căldură * Q la 100 de volume de soluție, înmulțind q cu sp. greutatea soluției: Q=qS. Această valoare a lui Q trebuie comparată cu valoarea contracției C, deoarece ambele se referă la 100 de volume din soluția rezultată. Valorile de compresie C date în § 51 se referă la 0°. Cantitatea de căldură R în Thomsen se referă la 18 ° și, prin urmare, bătăile sunt date în tabel. greutăţile şi compresiunile calculate din ele pentru 18°, în timp ce cantităţile de căldură R. preluate direct de la Thomsen se referă tocmai la 18°. Dacă, totuși, este dat R, corespunzător lui m, atunci este ușor de găsit g, deoarece cu compoziția soluției de H2SO4 4 " mpH2O, greutatea soluției rezultate = = 98 - | - mp18, deci, R . q = (98 - f- τη18) : 100. Cunoscând aceeași cantitate de căldură g, corespunzătoare unei sute de părți în greutate din soluție, este ușor de găsit creșterea de temperatură T' corespunzătoare formării soluției atunci când H2SO4 este amestecat cu H3O. Pentru a face acest lucru, trebuie să cunoașteți capacitatea medie de căldură a soluției de la temperatura inițială la temperatura actuală. Deoarece capacitatea de căldură se referă la o parte în greutate a substanței, aq - la 100 de părți în greutate, atunci T este egal cu dacă-q
valoarea termică împărțită la această capacitate termică medie. Se știe din experiență directă că capacitatea termică atât a apei, cât și a soluțiilor de acid sulfuric a crește odată cu temperatura, dar măsura acestei creșteri nu este suficient de cunoscută pentru a putea ține cont de ea și, prin urmare, ne vom restrânge pentru calcul numai la acea capacitate termică constantă care este dată de studiile lui Marignac (Arch. Sci. Genève, Dec., 1870), se referă la o temperatură medie de 16-20 °. Cu toate acestea, capacitatea termică a apei, luată la Marignac = 1, este de fapt mai mare, și anume, aproape de 1,0146, așa cum ar trebui recunoscut din studiul lui Henrichson, conform calculului lui Ettingen (Mèm. Acad. St.-Pètersb). ., 32, nr. 17, 41, 1885). Notăm capacitatea termică cu c. Calculând T prin egalitatea 7' = · , obținem,
Judecând după cele de mai sus, o creștere nu tocmai exactă a temperaturii

tururi, deoarece luăm de la o capacitate termică medie mai puțin adevărată, 1, dar în raportul dintre temperatura T cu căldura de formare și compresie dintr-o astfel de neregularitate nu va exista o eroare semnificativă, deoarece interesul nostru principal nu este valoarea absolută a lui T , dar schimbarea sa relativă odată cu schimbarea
Trei tipuri de modificări care apar atunci când acidul sulfuric este dizolvat în apă: de sus - compresie C, iar la mijloc - cantitatea de căldură Q - la 100 de volume din soluția rezultată, dedesubt - o creștere a temperaturii T, care are loc în timpul dizolvare. Abcisele sunt procentele de H2SO4.
compoziția soluției. Deoarece pentru H2 *SO4 și H2O, evident, creșterea temperaturii 7 = 0, atunci pentru această valoare, atât pentru compresia C, cât și pentru căldura Z, va exista un maxim la un anumit procent, care este principalul interes al comparației noastre. Se

realizează în tabelul atașat, iar numerele sale sunt trasate pe trei diagrame plasate una deasupra celeilalte. În toate, abscisele sunt procentele în greutate ale pH2SO4 conținute în soluția rezultată. Curba superioară de compresie C este dată plină de la 0 la 100%, deoarece în toate părțile, cu tot felul de
cenți, compresie cunoscută. Curbele căldurilor de formare Q și temperaturilor T nu sunt cunoscute în partea lor, mergând de la m = 1 (p = 84,48) la mn = 0 (p = 100), deoarece Thomsen nu are observații legate aici și, prin urmare, în acest curbele Q și T sunt indicate prin linii punctate. Tabelul este dat pentru bătăi. greutatea 5, pentru capacitatea termică c iar pentru compresia C numai acele zecimale care au un semnificativ
sens și în care există cel puțin o anumită certitudine,
1 Pfaundler, investigând problema capacității termice și a temperaturii formațiunii
soluții de acid sulfuric oferă, de exemplu, o temperatură de 152 ° pentru ?u \u003d 2,
și obținut din numerele Marignac T = 149°.

și zecimale îndoielnice, care conțin o eroare, sunt eliminate, în timp ce în valoarea lui Q sunt înlocuite cu zerouri:
TO VI S * s O "h g 2 in Á D O ©" aproximativ 1 tal 5 despre I h d și n d vezi cis-rast-solution lota hoț o cd și i

t	8sRQQstr
1	1.7740.432* 1 2 *6379549197409.3127°84.48
2	1.6480.470941870281159010.1149°73.14
3	1.5470.500111377327113309.4146°64.48
5	1.4170.57613108697298808.2121°52.13
9	1.2850.70114952575173906.5'82°37.69
19	1.1570.82116256369542764.245°22.27
49	1.0670.91416684170218161.919°10.00
100	1.0330.954168598889171.09°5.16
200	1,01710,9/75170664622390,65°2,65

Tabelul și diagrama arată că compresia la 100 de volume de soluție, precum și cantitatea de căldură la 100 de volume de soluție, precum și temperatura care apare în timpul formării soluției, ating cea mai mare valoare în aceeași proporție între H_2SO_4 şi H_2O, şi anume, între 70 şi 80°/o H_2SO_4, adică aproape de compoziţia trihidratului H2SO42H2O sau HeSO6. Dar modificarea proprietăților considerate ale soluțiilor, care sunt statice (compresie) și dinamice (cum ar fi căldura și temperatura), are loc atât de constant și lent, între 70 și 80°/o, încât este imposibil de spus acum și va cu greu se poate spune în curând (în funcție de dificultatea observațiilor principale), dacă aceste valori mai mari coincid exact între ele și cu H6SOe.
18°
1 _ greutatea apei = 0,9986, acid sulfuric = 1,8340.
2 Capacitatea termică a apei se presupune = 1, H_2SO_4 = 0,331; lipsă de la Ma-
Capacitățile termice Rignac sunt găsite de mine prin interpolare grafică
datele lui.

Cu toate acestea, ghidat de considerațiile dezvoltate în § 53, există acum toate motivele pentru a afirma această coincidență în limitele acurateții datelor experimentale moderne. Mai mult, privind diagrama, este clar că cantitatea de căldură Q în cea mai mare valoare a sa mai clar decât compresia C corespunde trihidratului H_6SO_6 și, prin urmare, datele termice ale lui Thomsen ar trebui să fie considerate indicând un trihidrat în aceeași măsură ca și compresia, deși nu există hidrat în apropierea acestei discontinuități și nici un salt sau schimbare bruscă. Trihidratul este definit, așadar, conform datelor termice ca un „punct singular”, la fel cum H_2SO_4 este determinat de volum sau dilatare, ca „punct singular” în modificarea proprietăților soluțiilor.

§ 61. Deci, datele termochimice se dovedesc a nu fi contradictorii, ci în concordanță cu datele privind volumele soluțiilor de acid sulfuric. Și acest lucru este destul de înțeles în esență, deoarece ambele fenomene provin din aceeași cauză de bază - acțiunea chimică a H_2SO_4 cu H_2O. Chiar și din similitudinea curbelor care exprimă fenomenul, s-ar părea că s-ar putea concluziona că ambele fenomene se determină complet reciproc, dar o comparație mai atentă a datelor arată că raportul în schimbarea fenomenelor nu este constant. Împărțind Q la C, la m = 1 ajungem în coeficientul 1047, la m = 2 - deja 1147, la m - 5 - chiar 1205, deși cu o creștere suplimentară a m, coeficientul scade din nou și la m = 100 ajunge. 900. Aceste diferențe, trebuie să ne gândim că ele nu depind de vreo inexactitate a experienței, ci doar de faptul că atât căldura de formare, cât și comprimarea sunt fenomene complexe, cauzele lor fundamentale sunt aceleași, motiv pentru care scăparea curbele, care exprimă ambele fenomene, este similară, dar detaliile sunt diferite, deoarece sunt determinate de alte relații, să spunem cel puțin așa: căldura depinde de o modificare a forței vii sau de mișcarea internă a particulelor și atomilor, iar compresia pe o modificare a distantelor. Posibilitatea unei anumite diferențe în detaliile fenomenelor luate în considerare va deveni și mai clară din faptul că compresia corespunde unei perioade de răcire la temperatura inițială, care are loc după eliberarea căldurii și dezvoltarea temperaturii, reacția corespunzătoare și

caldura definitorie. Prin urmare, devine deosebit de interesant să se determine: ce modificare a volumelor corespunde temperaturii care are loc în timpul formării soluției? Are compresie sau nu. (iar acesta din urmă este de imaginat și chiar exprimat de mai multe ori) poate fi rezolvat în funcție de datele culese în studiul nostru. Să luăm cazul acțiunii H_2SO_4 asupra $2H_2O$ și să considerăm temperatura inițială, pentru ușurință de calcul, ca 0 °. Soluția rezultată, judecând după tabelul anterior, se va încălzi până la 149 °. Expansiunea soluției de $H_2SO_42H_2O$ conform §§ 32, 33 și 37 este determinată de 0°
că la t 10 000k = 5,82 - 0<0072Z, iar din moment ce la -^sp. greutatea acestei solutii = 1,6655, apoi la t 0^ = 1,6655(1 - 0,000582Z-|--|-0*00000036z2)j si deci la 149° sp. greutatea ar trebui să fie aproape de 1,5345 și, deoarece greutatea corespunzătoare lui $H_2SO_42H_2O$ este 134, atunci
= la 149°
= 87,32 cu. cm, dacă se iau 98 g de H_2SO_4, al cărui volum la 0 ° = .
Q_OQ = 52,89 metri cubi cm, și 2 18 sau 36 apă, al cărei volum
1.ouZo

torus la 0° = 36,09 cu. cm. Prin urmare, dacă H_2SO_4 este amestecat cu $2H_2O$ la 0 °, atunci suma volumelor lor va fi de 88,89 metri cubi. cm, iar 87,32 metri cubi se vor întâmpla. cm soluție având o temperatură de 149 °. Prin urmare, compresia este foarte mică, dar încă există. Calculând pentru $H_2SO_4H_2O$, obținem: volumul activului = 70,89 metri cubi. cm la 0°, iar volumul soluției care apare la 127° = =
= 69,70, prin urmare, există din nou o contracție, dar una mică. Deoarece în aceste exemple temperatura rezultată este peste 100°, iar expansiunea este bine cunoscută doar până la 100°, ar putea exista îndoială că diferența de volume depinde doar de cunoașterea inexactă a expansiunii (și a temperaturii) și, prin urmare, luăm un alt exemplu de soluție mai slabă, dând T mai mică de 100 °. Pentru w = 10 (p = 35,25), creșterea în T nu este mai mare de 76°, așa cum se poate aprecia din tabel și desen și, prin urmare, acționează la 0° 233,91 volume și are loc la 76° τ^θθ' = 227,71. Considerând chiar 7 = 80° că,

probabil depășește deja cu mult creșterea efectivă a temperaturii, vom obține, când creștem dilatarea, 278
mai mult decât dau definițiile lui Kremers și Marignac, 2175 = 228,3, adică o reducere clară a volumului. Deci compresia este vizibilă
Volumele de soluții de acid sulfuric și clorură de sodiu, dacă greutatea și compoziția sunt exprimate prin formula $100H_2O + pM$. Volumele sunt trasate pe ordonate, iar numărul de particule din corpul dizolvat n - pe abs.
chiar și la temperatura atinsă prin amestecare, dar, desigur, mult mai puțin decât atunci când temperatura este coborâtă la temperatura inițială. Acest lucru, de fapt, era de așteptat, deoarece compresia se observă și în astfel de soluții, a căror formare este însoțită nu de încălzire, ci de răcire.căldură. În acest ultim aspect, nu este de prisos să comparăm formarea soluțiilor slabe de acid sulfuric cu formarea
ciss. solutii zovanie de gatit asa-
dacă. Pentru asta dăm ud. volumul la 0° al soluțiilor 100H20-|-nM, unde M este fie NaCl, fie H_2SO_4 0°
Pentru sare de masă la:
n= 1 246810
S = 1,0238 g
„58,5+ 1800 g
1 bataie ponderile luate de la § 26 sunt medii (observate, încă neajustate, ca la § 30) ca pentru H_2SO_4, și sunt, conform § 20, reduse la 0°.

Pentru acid sulfuric la:
n= 0,5124810
5 = 0,9999 1,01921,03721,07161,13361,23451,2760
V = 1800,2 1814,21829,91862,71933,72093,22178,7
La compararea acestor numere, trebuie avut în vedere că v sunt cunoscute mai precis decât r\, deoarece inconsecvențele în mărturia observatorilor pentru ud. greutatea soluțiilor de sare obișnuită este mai mare decât a soluțiilor de acid sulfuric. Asemănarea în creșterea curbelor care exprimă v față de n este destul de evidentă nu numai din diagramă, ci și din calcul. Pentru a ne convinge de aceasta, vom găsi

pentru H2SO4 astfel de n la care se obțin volume de o asemenea mărime ca datele pentru sare comună. Pentru ea, de exemplu, la n = 1 volum = 1815,4. Un astfel de volum pentru acid sulfuric se va obține la η = 0,59, deoarece pentru acesta la n = 0 v -1800,2, la n = 0,5 V - 1814,2 și la n = i v = 1829,9.
Deci, găsim:
v= 1815.4 1832.51868.71909.01952.61996.1
H2SO4n = 0,59 1,082,183,334,515,64
NaCI Hi = 1 246810
0,59 0,540,5450,5550,5640,564
Ultima n rând conține relația - . P Este aproape constantă
iar în medie = 0,56,1 Aceasta arată că prin modificarea volumelor, cunoscut pentru acid sulfuric, este posibil cu o aproximare mare
este posibil (dar nu exact) să se determine modificarea volumelor cu o modificare a conținutului de particule de clorură de sodiu într-o soluție. Cu alte cuvinte, aceasta arată că curbele v versus n pentru H2SO4 și NaCl sunt similare. Și întrucât ambele sunt apropiate de linii drepte, această asemănare poate fi verificată într-un alt mod, mult mai simplu, scăzând volumul de apă 1800,2 din volumele soluției și comparând cu unele
1 Raportul de greutate parțial dintre NaCI și H2SO4 este 0,597: 1.

și aceleași n reziduuri.
la persistență:
Atitudinea lor
este de asemenea aproape
n = 1246810
H2SO4 29.762.5133.5210.9293.0378.5
NaCl 15.232.368.5108.8152.4195.9
Raport 1.951.9351.9491.9381.9231.932
= - 1800,2
Media = 1,938, raport invers = 0,516. Astfel, avem aici două curbe care sunt apropiate de linii drepte, care se intersectează la n = 0, r? o curbă complet diferită și, de asemenea, înlocuind într-una dintre curbe - ^ cu cantitatea (r? - v0)B, avem obțineți o curbă aproape diferită; A și B sunt două constante. Cuvântul este aproape adăugat mai sus pentru a nu decide, fără noi dovezi, dacă abaterile lui A și B de la constanță sunt în limitele erorilor experimentale, sau dacă A și B sunt doar aproximativ 1 valori constante. Pentru clarificare, se dovedește a fi suficient, în primul rând, să se compare soluțiile de NaCl și H2SO4 nu în volum, ci în sp. greutate și, în al doilea rând, acordați atenție proprietății de mai sus v din partea geometrică.
Daca cu ud. greutăți să se repete la fel ca mai sus pentru anumite volume, apoi constanta aproximativă a raportului
se remarcă și nia, dar într-o măsură mai mică decât pentru dl.

S - SQ, unde 50 este UD. greutăți = 0,99987:
n = 124810
H2SO4 0.03730.07170.13370.23460.2761
NaCl 0,02390,04470,08860,16170,1950
Raport 1.561.601.511.451.41
atitudine

rand pe rand
¿o
cu n = 2 cade, dreapta. niste
Evident, în timp ce pentru volume s-a modificat mai puțin decât același grad de constanță al raportului arată din nou că soluțiile de NaCl și H_2SO_4 își schimbă densitatea în funcție de
1 Doar pentru că ambele curbe sunt aproape de linii drepte.

asupra numărului de particule, conform unei legi generale, care este și mai evidentă în volume.
Dar să presupunem că rapoartele de mai sus corespunzătoare volumelor reprezintă o constanță reală și completă. Întrebarea este: care sunt curbele care au proprietățile luate în considerare? Pentru claritate, notăm cu v0 volumul a 100 de particule de apă, vQ = 1800,2. Și să fie pentru acid sulfuric v = f (n), la naiba. sare de masă v = F(n). Deoarece prin înlocuirea lui n în prima funcție cu An o obținem pe a doua, este evident că F(n) = f(Ari). Pe de altă parte, /(n) - Vș = [F (n) - v]B. Și deci /(n) - v0 = B[f(An) - - v0]. Nu toată lumea poate îndeplini această condiție, care determină tipul funcției. Astfel, de exemplu, o funcție de forma , sunt egale cu zero, dar este imposibil să recunoaștem coeficientul la puteri mai mari = 0, deoarece se dovedește a fi o dreaptă, în timp ce v nu este direct în n. Funcția de asemenea, nu este pătrat sau cubic. . . o parabolă de forma a-\-bnx, unde x este un număr întreg mai mare decât 1, deoarece chiar și pentru x = 2 curba este atât de convexă sau atât de departe de o dreaptă încât nu corespunde naturii fenomenului. În consecință, x trebuie recunoscut ca un număr fracționar mai mare decât 1, dar mai mic decât 2. Dacă /(zz) = y0 ^-¿zzz®, atunci condiția de mai sus va fi îndeplinită, așa cum se poate observa prin înlocuirea în loc de / (n) valoarea lui v-\ -aph. Într-adevăr, atunci din egalitatea anterioară, care determină forma /(n), avem Am văzut mai sus că A este aproape de 0,56 și B este aproape de 1,938, deci x = 1,141. Pentru a testa dacă este posibil să se ia v = vQ-\-anx pentru acid sulfuric, determinăm constanta a din fiecare observație directă, stabilind i = 1,141: evident a = P:

n = 0,5	1	2	4	8	10	
V = 1814,2	182H	1829,9	1862,7	1933.7	2093,2	2178,7
a = 30,9	2S	29.7	28.3	27.5	27.3	27.3

Deoarece valoarea lui a s-a dovedit a scădea treptat, inconsistența sa poate fi atribuită unei inexactități în determinarea cantităților A și B. Prin urmare, vom găsi direct valorile xn a în V - vQ - ax pentru sulfuric acid. Pentru a face acest lucru, luăm lg(v - v0) = Ig a + x Ig n și găsim
pe întregul set de date de mai sus, valorile lui
Iga și x:
n = 0,5124810
Ig ("- vo) = 1.1461.4731.79592.12552.46692.5781
Prin formula = 1.1341.4681.80212.13622.47042.5780
Diferența +12+5–62–107-35+1
lg(y–v0)= 1,4680+1,110 lg/a sau
V–v0=[29,4] η1·11!49].
Se dovedește că satisfacția realității din nou nu se obține, așa cum se vede din faptul că diferența sau eroarea se modifică corect. Și de aici rezultă că dependența volumului de numărul de particule nu este exprimată nici până la n = 10 (și chiar mai puțin pentru n mare) printr-o funcție de forma: r? = r?0 - ¿ζλζχ, și, în consecință, similitudinea de mai sus a curbelor pentru NaCl și H2SO4 este doar aproximativă, și nu exactă, deoarece condiția satisface doar 1 funcții de forma v= v0 + ¿mx. În consecință, aici ne întâlnim din nou cu o asemenea atitudine față de soluții, care, deși este satisfăcătoare la o primă aproximare grosieră, se dovedește a fi deloc insuficientă pentru a exprima detaliile cazului, adică soluțiile nu sunt deloc. atât de simplu construit pe cât ar părea la prima vedere și cum ar fi, desigur, dacă soluțiile ar constitui o comparație fizico-mecanică a particulelor și nu ar fi o asociere de sisteme care acționează chimic unul asupra celuilalt, ceea ce devine evident din existență. de puncte singulare care coincid cu anumite rapoarte simple între numărul de particule, care sunt
S03 + H2O, S03 + 2H2O, S03 + 3H2O.
1 O dovadă precisă și generală a acestei expuneri a fost dată de un prieten și tovarăș al meu K. D. Kraevici.

§ 62. Astfel, nici pentru ud. greutăți ale soluțiilor de acid sulfuric și nici pentru volume a fost posibil până acum să se găsească o singură expresie generală care să satisfacă realitatea în vreun fel, nici în funcție de p, nici în raport cu τη, n sau r, deci
că chiar și pentru interpolarea sau reglarea datelor experimentale (§ 51) nu există o tehnică generală care să permită netezirea
erori experimentale și obțineți cu o oarecare certitudine valori intermediare. Această concluzie este, după părerea mea, semnificativă, dar înainte de a o discuta mai departe, iau în considerare
cu toate acestea, cel mai util ar fi să facem o încercare de a rezuma toate informațiile despre dependența de ud. greutatea din compoziţia soluţiilor de acid sulfuric şi
ds 0° ττ
uitați-vă la derivatul de la În acest scop, toate datele, cu excepția datelor despre acidul fumos, care nu pot fi considerate suficient de bine stabilite , sunt reduse la definiții referitoare la soluțiile care conțin n de la 0 la 100, deoarece

atunci există date suficiente distribuite uniform în toate concentrațiile și va fi ușor de găsit prin interpolare intermediară numerele corespunzătoare oricărei compoziții. Pentru a găsi valori intermediare cu funcție implicită, recurg din nou la metoda Lagrange, obținând fiecare număr intermediar din patru cunoscute. Pentru a clarifica toate tehnicile pe care le-am păstrat, dau un exemplu separat.
0°
Se dă, de exemplu, că pentru η = 2, 4, 8 și 10 valorile $tb = 1,0716* 1,1336, 1,2345 şi 1,2760; se cere să se cunoască s la η = 6. Voi numi prin y diferența 5 - $0 ($0 = 0,99987) împărțit la n și prin x.
să numim y, prin urmare, trebuie să găsim y corespunzător lui i = 3.
se poate observa că t = 1, n2 = 2, n3 = 4 și x4 = 5; y1 = 0,03586,
= 0,03343, y3= 0,02933 și r/4 = 0,02761, iar conform metodei Lagrange:
*
1 Esența sa se rezumă la faptul că pentru partea cunoscută a curbei se ia o parabolă de ordinul k - 1, dacă din date se ia k și se găsește din acestea, valoarea lui y pentru un x dat. Evident, în limitele înguste ale schimbării, xt, o astfel de presupunere este perfect legitimă. Astfel, de la η = 2 la η = 10, ne putem mulțumi cu o parabolă de ordinul trei, pe care o luăm.
42*

_ (* - *2) (-Ç - x3) & - *4)I ("-"?,) (*~ *z) (^-^4)i
Y (*1--*3)(*1-®4) (*2-®1)(®2-^3H^-*4) „t”
, (a? - a?!) (x - ar2) (a; - ar4) .(x -) (x - x2) (* - x3)
V* (x3 - xx) (x3 - x2) (x3 - *4) V* (*4 - *1) (xi - ®2> (x4 - »3)' și
deci pentru æ = 3:
10.000 y = 358,6 ^| + 334,4±| + 293,3 =| + 276,1 = 312,62.
Și deoarece y=——0~99987, atunci s = 1,1874.
Astfel, valorile date ale lui y se găsesc mai jos pentru n = 3, 5, 6, 7 și 9, conform datelor din §51 pentru η = 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 8, 10, și 20, iar apoi, din datele aceluiași paragraf, găsim s pentru n - 15, 20, . .., până la 100. Valorile lui n și s date în primele două coloane ale tabelului anexat sunt apoi ajustate sau netezite în maniera lui Schiaparelli,1 pentru a elimina erorile individuale, aleatorii, inerente numerelor individuale. .
1 Această metodă este descrisă de Schiaparelli în „Effemeridi Astronomiche di Milano per Anno 1867”. Am avut această carte rară de la Biblioteca Pulkovo prin asistența obligatorie a lui I. A. Kleiber, care a dezvoltat în continuare metode de netezire a unei serii de date experimentale de către Schiaparelli, deoarece a indicat metodele necesare în cazul în care datele nu sunt egal distanțate unele de altele. (yn - Up - γ nu este egal cu ym - ym - i) și au greutate inegală, în timp ce tehnicile celebrului astronom italian se aplică doar în acest caz. Esența problemei aici este următoarea: o serie mare de valori ale ylt y2t y%, ... pentru xlt x2, x3> · · ·> este dată de experimente, iar legea care le conectează este necunoscut (funcția nu este explicită); se cere, dacă este posibil, corectarea sau reglarea valorii unghiului. Pentru a face acest lucru, o mică parte a curbei, unde sunt cunoscute datele q, este luată ca o parabolă exprimabilă de ordinul q - r. Prin urmare, cea mai probabilă valoare a lui y0 aflată în mediul de date qt este găsită prin metoda celor mai mici pătrate și această nouă valoare va fi mai probabilă decât cea experimentală.

Pentru fiecare xț nou acțiunea se repetă. Odată efectuată prima ajustare, aceasta poate fi făcută a doua oară, atâta timp cât modificările au orice valoare numerică apreciabilă. Prin schimbarea numărului q și a ordinului g -r, este posibil în fiecare caz particular să se obțină o netezire completă mai mult sau mai puțin rapidă. Atunci când sunt date numere la distanță egală și cu greutăți egale, așa cum a presupus Schiaparelli, calculele sunt foarte simple. Luați cazul în care q - r = 2 sau 3, aq este un număr impar. Fie dat aproximativ y0

Pentru reglementare, am luat mai întâi 7 ordonate (sau greutăți specifice s), folosind formule de ordinul trei

cu ___ 7$o + 6 ($i 4-5_]) + 3 ($2 + s-2) - 2 ($z 4-s-z)
0 -   21

și al cincilea ordin

ç 131$θ + 75 ($i + s—i) — 30 ($2 + s—2) + 5 (“h + $—3)
û -   231'

dar s-a dovedit că aproape același rezultat se obține cu 5 ordonate de-a lungul unei parabole de ordinul trei și apoi

g___17sq -|- 12 fa -J- g—χ) - 3 (s2 4~ s—2)

pe ambele părți ale acestuia yi și y_b y2 și y_2 etc. Valoarea corectată, ajustată sau netezită (aproape de i/o) poate fi găsită după cum urmează:

σ -   _ 173/0 + 12 (2/1 + i/_i) - 3(2/2 4- y_2) .
9-5 · U----------■------------------35-------------- --- ,
p__7.   y7z/o 4~ θ (Yi + Y-1) + 3 (2/2 4~ Y-2) - 2 (2/31/-3) .
4   'U21'
a_o. y____591/0 + 54 (2/1 4-Y-i) + 39 (2/2 + Y-2) +
7-U· U-----------------------23Ï-----------------
+ 14 (? / z + U-z) - 21 (U4 + U-4) și așa mai departe
231

În cazul intervalelor inegale, reglarea poate fi efectuată cu ușurință cu un grad suficient de aproximare în următorul mod simplu. Pe ambele părți ale 2/o> care corespunde cu a? 0, puteți lua același sau aproape același număr de date și le puteți utiliza (fără 2/0) pentru a calcula valoarea lui y corespunzătoare metodei Lagrange. media din y obținut și 2/0. Când prima netezire se face în acest fel, repetați-o până când repetarea schimbă valorile lui y față de cele găsite anterior. Am folosit această metodă de multe ori în calculele mele, iar când am învățat metoda Schiaparelli, s-a dovedit că rezultatul acestei metode este aproape același cu rezultatul metodei Schiaparelli. Metodele lui I. A. Kleiber, atunci când vor fi publicate, vor fi, desigur, de mare ajutor în netezirea unei serii lungi de date experimentale - cu intervale inegale.

În formulele de mai sus, Schiaparelli înseamnă ordonata pentru care se caută valoarea reglată s, a și s__1 sunt ordonatele cele mai apropiate de aceasta, egal distanțate, s2 și s_2 urmându-le. Reglat o dată bate. greutățile sunt date în a treia coloană a tabelului și sunt reglementate de două ori - în a patra. Pentru a regla numerele aferente n \u003d 10 și 9, au fost calculate ordonatele pentru n \u003d 1 * 1, 12, 13 și 14 (conform datelor pentru η \u003d 20), dar nu sunt afișate în tabel , deoarece au servit doar pentru o reglementare cu scop

temporar. Cât despre ritm. greutatea la n \u003d 1, atunci nu a putut fi ajustată în funcție de neîndoielnic dat pentru n \u003d 0 (apă) și conform sp. ponderea soluțiilor superioare, deoarece datele pentru η = 0,25 și 0,5 (§51) arată că în soluțiile foarte slabe (ca în cele apropiate de H_2SO_4, §48) există densificări speciale. Din date:

n= 0 0,250,512

s = 0,99987 1,0099   1,01921,03721,0716

se cere să se găsească valoarea reglată s la n = 1. După multe încercări, s-a dovedit a fi posibilă satisfacerea realității prin expresia

$ = $0 ψ n (0,03740 - 0,004385 Ig η), deoarece pe măsură ce n crește exponențial, valoarea fracției g~g° se modifică aproape exact pentru soluțiile slabe

într-o progresie aritmetică, după cum se poate observa dintr-o comparație a observate

cu o formula care da:

n= 0 0,250,51

s = 0,99987   1,009931,019281,03727

Dar mai mare decât pentru r = 1, această formulă nu poate fi aplicată. Ea dă pentru:

P =   0 s = 0,999871 1,00742 1,01463 1,02184 1,02895<7o H2SO* 1,0361

ds ^ = θ θ075   0,00740,00720,00720,00710,0071

Astfel, pentru n—i, ajustarea dă s = 1,03728. Pentru primul regulament bate. greutăți, dau a cincea zecimală, dar, trebuie să ne gândim că și după o dublă ajustare, poate exista încă o eroare care depășește + 0,0002 în valoarea unor bătăi. cântare.

100 H_2O - n H2SO*   Date S°°0o Sp. ajustat. greutate —   % H2SO*

de 1 dată de 2 ori

n =   0,999870,999870,9999p = 0!
1   1.03721.037281.03735.16
2   1.07161.071661.07179.82
3   1.10361.103651.103614.04
4   1.13361.133551.133517.88
5   1.16141.161421.161421.40
6   1.18741.187431.187524.62
7   1.21181.211831.211827.59
8   1.23451.234261.234330.34
9   1.25511.255511.255632.89
10   1.27601.275711.275735.35
15   1.36031.3608521.361144.96
20   1.43061.430631.430652.13
25   1.48891.488891.488957.65
30   1.53701.537001.537062.03
40   1.61021.610451.610568.53
50   1.66551.665511.665573.13
60   1.70711.707111.707176.56
70   1.73821.738271.738279.22
80   1.76211.762121.762181.33
90   1.78021.780201.780283.05
100   1.79431.79431.794384.48

Compararea numerelor inițiale cu cele reglementate arată că corectarea nu depășește nicăieri erorile posibile în experiment și calcul. Pentru

a reduce tabelul, dau pentru n mai mare decât η = 40, valorile de 10p, deși au fost luate și numere intermediare pentru reglementare
P . 9800
1800+p. 98*
termen de tranziție, sunt luați 7 termeni (n \u003d 0,5,
1 Conform § 14 este evident că p =
2 Pentru a reglementa acest lucru
10, 15, 20, 25, 30) și o parabolă de ordinul al cincilea.

prin 5p. Primit pentru ud. greutatea numărului și procentele corespunzătoare au servit la determinarea bătăilor. ponderi pentru un anumit procent de H_2SO_4 și pentru a calcula derivata așa cum este descris în § 63.
Tabelul nostru a fost adus la η = 100 sau până la 84,48%. De aici până la H_2SO_4, sau 100%, am calculat următoarele date, luate din cele indicate în §§ 48 și 51:
$= 83,05 84,4891,59959799100%
p= 1,7802 1,79431,84351,85261,85591,85491,8528
primul
bate greutate
Din aceste date se obțin (prin metoda Lagrange) pentru toate procentele pare, începând de la 84, iar apoi numerele rezultate sunt ajustate de două ori (după Schiaparelli), ca și pentru obținerea numerelor.
tabelul anterior:
840/O s = 1,789790%s= 1,835996%5= 1,8548
86 1.807992 1.8449981.8559
88 1.822394 1.85091001.3528
aceleași date pentru procente întregi par și
alte concentrații, precum și pentru ușor fumante
care în informații pre-incomplete, care
greutatea soluţiilor care le conţin sunt date în tabel după cum urmează pentru tot acidul sulfuric. Pentru aceasta din urmă, ghidată de numerele § 51 referitoare la mn = 0, - 0,2 și -0,4, se obține formula s = 1,85228 ψ 0,0129 (p - 100) ψ 0,00039 (p - 100) 2, măsura reziduală satisface cele pentru acid fuming .
Astfel primit bătăi. procente întregi pare de H_2SO_4 și următorul paragraf.
§ 63. Relația dintre procent și bătăi. ponderea soluțiilor poate fi importantă în teorie și practică numai atunci când este însoțită de informații despre modificarea lui s față de p, adică despre derivată. În acele soluții în care această modificare are loc uniform și, desigur, este corect să aveți două numere învecinate pentru a calcula pentru toate valorile intermediare

valorile corespunzătoare ale lui s, dar pentru soluțiile de acid sulfuric, în special pentru cele puternice, se schimbă atât de repede încât atunci când se calculează valoarea intermediară fără a cunoaște valoarea derivatei, este ușor să cadă într-o eroare mai mare decât este posibil în experimentul. Deci, de exemplu, știind că s -1,8233 pentru />=88 și s=1,8449 pentru /> = 92, s-ar putea presupune că pentru /> = 90 obținem (medie) $= 1,8341 și este de fapt aproape de 1,8359 .

Prin urmare, chiar și pentru utilizare practică, greutățile găsite sunt cunoștințe foarte utile. Ca urmare, acest derivat este dat în tabelul de lângă regulament
bate
mărimea băii bate. cântare.
ds
Dar, pe lângă această nevoie practică, cantitățile au și propriul lor interes independent, deoarece exprimă extrem de clar cursul schimbării densităților care are loc în timpul dizolvării. Astfel, cele mai mari și cele mai mici valori ale lui ds tind spre locurile de inflexie ale curbei s sau F(p), iar când ^ = 0,
valoarea s sau F(p) în sine atinge cea mai mare (sau cea mai mică) valoare. Intr-un cuvant,
Răspuns-
LED-
ds
nii -t- cu compozitia dp
ds dp 1 hai sa ne ocupam
funcții
ds
exprimă forma diferențială a sarcinii reale a studiului nostru și, prin urmare, în trădare trebuie să ne așteptăm la o simplitate mai mare decât în
schimbându-se în sine cu compoziția. Și dacă soluțiile constituie un agregat mecanic, fără acțiune chimică, mărimea ar prezenta cu siguranță o simplitate deplină. De aceea
ds metoda de a afla pentru un astfel de caz modificarea implicita s a solutiilor de acid sulfuric, care este reprezentata in exemplul nostru. Fie dat la intervale regulate = 1 pentru o serie
prin p pentru
R-ni i+1" · · ·>3" *^-2, "b *^2" · · ·> Xn

valori corespunzătoare:
g/_2, g/_p g/0, g/p g/2, y. ., ynì se întreabă: care este valoarea la r/0? Se știe că orice funcție cu gradul de precizie dorit poate fi exprimată printr-o parabolă: și prin urmare, luând mai întâi primele diferențe ale vecinului y (cu intervale egale x), și apoi, luând a doua Δ2, a treia Δ3 și așadar pe, putem afla cu ușurință ce ordine a parabolei va satisface limita erorilor prezente în y. Primele diferențe Δ1 vor da B- \-2Cx-{-3Dx2 . 1 2 3 (l - 1) ηN. Prin urmare -, -^4 - ñ dă N sau o valoare constantă. Dacă eroarea o se află în y, atunci constanța lui n - 2----- ar trebui să fie doar limitată
diferența δ. Deci, de exemplu, să presupunem că în s (sau y) eroarea este + 0,0002. Dacă luăm diferențe succesive pentru p de la 84 la 100%, obținem y = 0,0182, 0,0154, 0,0126, 0,0090, 0,0060, 0,0039, 0,0011, -0,0031. Valorile lui y, precum și următoarele, le dăm înmulțit cu 10.000; sunt = -14, -14, -18, -15, -10%, -14, -21. Valori _
-1 a, -2 ani. Valorile lui j 2 4 sunt toate mai mici decât 1 sau 0,0001 și, prin urmare, ar trebui fie să se oprească la al doilea ordin1, fie nu se poate mulțumi cu o parabolă de ordinul trei, dar este nevoie de o parabolă de ordinul al patrulea pentru pentru a exprima cu un grad suficient (δ = +0,0002) de precizie dependența lui s de p la p de la 84 la 100%. Este atât de ușor de știut ordinea parabolei. De obicei, în cazul nostru, ca și aici, al patrulea ordin este suficient, dacă

1 Deoarece în Δ2 diferențele față de valoarea medie diferă puțin.

limitele sunt mici, prin urmare, trebuie luate cinci date pentru a determina toate constantele. Vom lua în considerare acest caz pentru a nu intra în detalii ale analizei generale a problemei. Astfel, pentru n_2, n0, x19 x2 (distanțat cu a = 1) sunt date mărimile '2/_2,r/0, yv y2ì, iar dependența lor este dată de
se micșorează printr-o parabolă de ordinul al patrulea. Pentru a simplifica, scădem din toate χ [valoarea] i0, atunci x-ul nostru va fi -2, -1, 0, 1, 2, l, prin urmare, vom obține cinci egalități de forma:
R primul a în n o s „ t şi
a doua treia a patra
3 / _2 \u003d A - B2 + C4 - D8 + El 6
^i = U-i-U-2
U-! = A - B + C - D + E
^2 = Wo~ W-!
Uo = A ai
^z \u003d Y1~Yy
Yi == A -|- β -|- C -|- D -|- E
^z \u003d Y2-Yi
y2 \u003d A + B2 + C\ + D8 + El 6
si de aici constatam ca:
4 = ÿ0; £ = D=^;c=
(di] - Δ1)
în cele din urmă, B \u003d 2 2 3 ------ și derivata la x \u003d 0, ^ \u003d 2?, urmează
D* + Di (Δθ + Δθ)
Important este că pentru x0 derivata = ---------, adică prima
și a treia diferență y va da De exemplu, având în vedere un număr de bătăi. greutăți:
18449 18509185481855918528
Δ1 = +60+49+11-31
Δ2 = -11-38-42
Δ3= -27-4

Prin urmare, cu o medie y \u003d 18548
dy _ 49 + 11 (-28-4) _op i 32_Ч9 fi7
di — —----------П2--— 00 + ^ — 32,07
Deci, din seria 12147, 12313, 12481, 12651, 12824 obținem derivata 168,917 pentru numărul mediu. Deoarece în tabelul nostru distanța x sau procent \u003d 2 și nu 1, atunci numerele rezultate ar trebui împărțite la 2. Prin urmare, găsirea Δ1 și Δ3 pentru întreaga serie de bătăi. ponderi, obținem, luând cele două valori corespunzătoare cele mai apropiate Δ_ρ Δ\+1, și Δ3<β_p Δ3í+1, valoarea:
ds _ +(Δ?_ι + Δ?+ι)
dp ~ 424
În cele mai multe cazuri, al doilea termen1 care conține Δ3 este neglijabil
mic comparativ cu primul

P	S — 4°ds_ dpPS°° S 4°ds dpP	
0	999975301231782'60	
2	101407232124828362	

4 1028971.534126518564
6 1044372.636128218666
8 1058074.238129938768
10 1073075.240131678870
12 1088175.942133449072
14 1103376.744135259274
16 1118877.746137109476
18 1134478.548138999678
20 1150279.450140939980
22 1166280.8521429310282
24 1182581.6541449910584
26 1198881.75614711110786
28 1215282.2581492710988
4° ds dpPS 4° ds dp
15144 110901835954.1
15367 111921844936.9
15550 1129418509+24.7
15814 1149618548+13.5
16044 1169818559—5.5
16279 11910018528f -20 - +129
16518 12110218802+145
16762 12210419106160
17004 12110619442176
17243 116P = procent
NIUH2SO4. s' = batai greutate
18470 114la 0°, acceptând apă
17697 107 la 4°, gol, pentru 10000.
17897 95Din datele §§ 51 si 52 gasite
18079 84dens dupa metoda Lagrand
18233 70zhai sunt reglementate pe
ds
Schiaparelli. este un
bate cresterea greutate cu 1% în zece miimi.
tabel, aplicat sau reglementat
1 Pentru a calcula -, date în
dp
bate greutăți cu cinci zecimale sau cu patru.

Nu ne oprim asupra mărimii bătăilor. greutăți, deoarece în ele, desigur, chiar și după reglementare, există încă erori inerente experimentelor și ne întoarcem direct la valorile prod-ds apă sau increment bătăi. greutate cu creșterea procentului de H2SO4. În aceste derivate1, care se modifică odată cu modificarea compoziției, este izbitor că, cu toată distincția relativă care a fost aplicată căutării lor, există multe nereguli evidente. Astfel, de exemplu, sunt date de la 20 la 30°/o. Nu se poate crede că acestea depind de natura cazului, ci mai degrabă ar fi trebuit considerate rezultatul, în primul rând, al erorilor în datele de bază (§ 51), și în al doilea rând, al erorilor în metoda de calcul. Dar totuși, dincolo de orice îndoială, următoarele caracteristici semnificative sunt observate în schimbarea derivatului:
Û? S
1. Pornind de la O°/o, când este aproape de 75, până la un conținut mic de H2SO4 (mai puțin de 6°/0), derivatul scade mai întâi

și atingând valoarea sa cea mai scăzută (aproximativ
1 În 1886, am raportat primele observații cu privire la schimbarea în "ds"
apa pentru
acid sulfuric,
(ZHRFHO, 4, 1886) și în germană
com societate chimică (Veg.,
379, 1886). Apoi am găsit
derivat, căutând o expresie hiperbolică pentru concentrațiile învecinate. Atașat
desen pe baza
concluziile făcute de mine în acel moment. Diferența dintre numerele acelui calcul și cele date în acest paragraf este uneori foarte semnificativă.
Valori aproximative ale derivatului pentru soluții de acid sulfuric. Derivatele sunt trasate pe ordonate, procentele de H_2SO_4 sunt reprezentate pe abscise.
dar, de exemplu, la 60% era 108, acum este 110; la 90% era 56, acum 54. Acest lucru arată într-un exemplu particular că calculul derivatelor din date experimentale, dând
funcția muy, este asociată cu erori importante, a căror amploare vezi cap. IV.

53, 54) și s-a format cea mai mare temperatură
trihidrat (73,13%), derivatul cu crește până la acidul normal. Dar despre a fi 100%
fum-
71), începe să crească. Acest minim în compoziția sa este aparent apropiat de acel maxim pe care l-am văzut (§ 57) pentru --- și l-am întâlnit (§ 59) în datele termochimice ale lui Thomsen.
S-Sq
2. Creste treptat la inceput slab, apoi rapid de la ds
- = 71, derivatul ajunge la aproximativ 73-75% la valoarea maximă, apropiată de 122. Acest maxim, evident, este apropiat ca compoziție de trihidratul H6SOe (p - 73.13), care corespunde cu cea mai mare compresie (§§ nii). (§ 60).
3. Începând de la a deveni un procent
la început scăderea este încă destul de lentă și anume între H6SOft și H_4SO_5, apoi cu 10% (de la 74 la 84%) căderea trece de la 122 la 95, dar* apoi este extrem de rapidă, deci de la 84 la 94%
ds
valoarea se schimbă de la 95 la 25. Această scădere duce la
¿Zs
care este de aproximativ 97% - = 0 (densitatea este cea mai mare), iar când valoarea este negativă = -20.
4. Cu acidul normal H_2SO_4, adică odată cu trecerea la acid alcalin, apare imediat un decalaj mare și evident
ds continuitate. Spre racord la apa la 100% - = -20 g ds
și către conexiunea cu SO_3 la 100% = +129 și apoi:
derivata crește din nou. În consecință, din nou, ca deja de multe ori (§§ 37, 53, 55) despre H_2SO_4, iar aici, pentru schimbarea derivatei, se observă un punct singular extrem de caracteristic. Și dacă nu am ști nimic despre existența H2SOl ca substanță independentă din punct de vedere chimic și fizic, am recunoaște această substanță ca o substanță

specială, definită imediat din studiul modificărilor densităților soluțiilor de SO_3 în H_2O.
Dar pe lângă acestea, ca să spunem așa, deja familiare nouă de la alții
"   -" "ds
exemple de proprietăți ale unei curbe care exprimă modificări în p, observăm ceva complet nou în ea, în alte proprietăți, mai sus.

studiat, negăsit nicăieri. Curbele corespunzătoare acestora reprezintă armonie, iar dacă în ele apar rupturi, atunci sunt rare și nu există rupturi deloc și, cel mai important, nu au acea ruptură generală care este izbitoare aici. Ea a fost cea care m-a făcut să mă gândesc să încerc să văd dacă valorile derivatelor unui set de drepte reprezintă.
Următoarele paragrafe sunt dedicate răspunsului la această întrebare, născut în mod natural în studiu, dar înainte de a trece la ele, consider că este potrivit ds
reamintim că studiul derivatelor este cauzat nu numai de utilitatea cunoștințelor lor pentru aplicarea practică, ci și de cele mai importante sarcini ale întregului nostru studiu, deoarece forma diferențială în care dependența de ud. compoziția, în sine promite să ofere ceva mai mult decât studiul oud-ului în sine. greutăți sau volume, sau volume specifice ca funcții integrale, în care se ascunde dependența, care pot apărea sub formă diferențială cu claritate. Și deși „   „ ds
la prima vedere, se pare că studiul derivatului este foarte departe de metodele directe de observație, că conține un rezumat al realității, dar, în primul rând, este ușor de imaginat o metodă de observație care dă direct derivate și, în al doilea rând, Eu personal am încercat deja utilizarea unei astfel de metode de observare și numai din lipsă de timp liber nu este. Pot indica și rezultatele directe ale determinărilor mele (se cere să verific rezultatele obținute prin observații mai atente). Le declar aici, dorind să urmăresc acest scop într-o serie de observații în viitor, desigur, fără a interzice prin această afirmație oricui are dorința și mai mult timp decât mine, să anticipeze realizarea scopului urmărit. Mai mult decât atât, chiar dacă metoda noastră este doar un abstract al realității, este încă obișnuitul, încă din vremea lui Galileo și Newton, studiul fenomenelor naturale care sunt supuse schimbării: va deveni clar în forma sa diferențială, deși
a fost imposibil de observat, totul este clar și în toată forma sa observabilă, integrală, de găsit
în acelaşi rim-mod dacă ar fi vorba de

care necesită doar cunoașterea unei constante inițiale, pentru care în soluții se poate și ar trebui să ia în considerare fie densitatea apei, sau ud. ponderea dizolvatului în § 64. În primul rând, observăm că funcțiile derivatelor sunt în mod necesar reglementate și reglementate.
lichidul ei.
ca pentru testarea liniilor drepte sa elimine complet datele interpo din ultimul paragraf
ci să ne întoarcem la principalele concluzii ale § 51, deoarece interpoli-

este o linie dreaptă egală cu A-|-2Bp, atunci aici va fi exprimată ca o parabolă
C este o constantă.
5 până la 45°/0 reprezintă
Reglarea și reglarea presupun deja o dependență complexă de p (am considerat o parabolă de ordinul al treilea sau al patrulea în fiecare zonă separată a greutăților specifice). Dacă, într-o regiune de soluții, dependența lui s de p s = C ψ Ap-\-Bp\ unde
Observând că de la
ar
niyu, judecând deja după datele reglementate
paragraful, m-am ocupat mai întâi de toate să testez această parte specială a curbei. Era cu atât mai firesc să încep cu această sută
a doua comanda:
aproape direct li-prior
rons pe care aici le-au acumulat cele mai bune observații, foarte în acord între ele și aparținând celor mai buni observatori: Kremers, Marignac și Ostwald. Un calcul direct al datelor a arătat imediat că în regiunea indicată ipoteza noastră este aplicabilă perfecțiunii și dă: 1 s = 9996.3 + 71.32ρψO.201 p2. Dar din moment ce constanta inclusă C s-a dovedit a fi foarte aproape de bătăi. greutatea apei egală cu (la 9998,7, era firesc să se testeze aplicabilitatea dependenței parabolice, presupunând exact C = = 9998,7, deoarece atunci parabola valabilă de la 5 la 45 ° / 0 s-a dovedit a trece prin O ° / °. Dacă în parabolă $ = 6*+
Ap Bp2 valoarea lui C este cunoscută = $0, este evident că -= = A + Bp. Prin urmare, problema a fost redusă la găsirea a două constante A și B dintr-o serie de date, ceea ce a condus la o parabolă:
1 Inclusiv b.p. greutatea apei 4 ° = 10000, pentru a evita multe zerouri în coeficient
eficienți, așa cum se obișnuiește în trecut și pe tot parcursul acestui paragraf.

eu.

s = 9998,7 + 71,16/? + 0,2035 /?2. (II)1
Citez atât datele care au servit la calcul, cât și compararea bătăilor observate (§ 51). greutățile S calculate după formula s:
P = : 5.169.8217.8830.3435.25
s = 10372107161133612345127760
S - $r p 72.3473.0474.7977.3378.34
Conform formulei 72.2173.1674.8077.3378.33
Prin (II), $ = 10371,310717,111336,112345,012759,7
Diferența +0,7—1,1—0,10,0+0,3
Concordanța dintre ponderile (e) calculate și observațiile (5) este atât de mare încât a depășit toate așteptările, deoarece și în aceste observații, deși cele mai bune, o eroare de + 2 în 5 (=0,0002, dacă apa 4° = 1). Dacă pentru 9,82% a existat vreo diferență notabilă față de numărul mediu, atunci trebuie menționat că Ostwald dă exact 10 717, deși Marignac și Kremere au găsit 10 716. Astfel, primul test a dat un acord neobișnuit de complet între experimente și presupunerea că în regiune de la 5 la 45% există o linie dreaptă și anume = = 71,16 4-0,407/?. Acest lucru ne-a determinat să testăm aplicabilitatea aceleiași ipoteze la alte concentrații sau intervale de soluții.

Pentru a doua probă am luat soluții cele mai apropiate de H_2SO_4, tocmai pentru că aici se modifică sp. greutățile cele mai deosebite. Examinând schimbarea în această regiune, se vede că de la $H_2SO_42H_2O$ la $H_2SO_4H_2O$, după cum sa menționat mai sus (§ 63), schimbarea în ds
cu o modificare a compoziției, una, și apoi alta la H_2SO_4 și, prin urmare, a fost necesar să ne limităm la gama de soluții de la H_2SO_4 la H_4SO_5. Deoarece doar trei (m = 1,0,5 și 0) soluții sunt bine cunoscute în acest domeniu, găsim din ele:
s = 18528 4- (100 - /?) [20,445 - 3,746 (100 - /?)], (V)
1 Mă refer la această parabolă de la x la (II), deoarece de la 0 la 5% din bătăi. greutatea se modifică de-a lungul unei alte parabole, care este notat în continuare cu (I). Acest lucru se poate observa din faptul că derivata de numai 5% crește, în timp ce înainte de 5% scade odată cu creșterea p.

și pentru a compara cu alte date, derivăm din această formulă ds consecințe: 1) Deoarece derivata: ^ (100 - p) \u003d 20.445 - - 7.492 (100 - p), apoi bate. greutatea atinge cea mai mare valoare la 100 - p = 2γ'-^2 sau AT P = 97,27%, ceea ce este conform totalității") observațiilor (§ 48). 2) Cu această compoziție, cel mai mare ud, greutate = 18 556 , iar în § 48 am obținut cel mai mare ud într-un singur calcul. greutate 18.574, iar conform altuia, pe baza datelor Lunge și Shertel, 18.359, conform unui Shertel, cea mai mare bătaie. greutatea se referă la bătăi. greutatea H_2SO_4 ca 1,0019:1 sau egală cu 18562 dacă H_2SO_4=18528, conform Lunga cel mai mare raport
astfel încât raportul densităților cu ipoteza acum analizată este că: 1.00156, care dă exact 18.556, Lunge este de acord cu Zoya. 3) Prin formula (V) rezultă:

Pentru p = 90	'9294* 9698	
(V)s = 18358	18452185161855018554	
Conform § 63 = 18359		18449185091854818559
Conform Lunga = -		-185131855018556

Ultimul rând este recitit, luând pentru H_2SO_4 sp. greutate 18 528, dar avand in vedere raportul ud. greutăți — pentru acele „1, care decurg din
Observații lungi (§ 48), și anume, pentru 94% = 0,9992, pentru 96% = 1,0012 și pentru 98% = 1,0015. Astfel, este clar că ipoteza care stă la baza formulei (V) nu numai că nu contrazice realitatea, până la limita erorilor de observație, dar o reproduce integral . Prin urmare, conform ipotezei analizate, se poate prevedea existența unei soluții cu cea mai mare densitate. Desigur, formulele constante (V) sunt mai puțin fiabile decât cele din (II), dar fac și posibilă reproducerea detaliilor cazului cu o mai mare siguranță decât bazarea pe observațiile individuale ale altcuiva. Insuficiența lor nu dă dreptul de a le folosi pentru a găsi constante parabolice mai precise decât cele adoptate în formula (V).1
1 Luând aceleași date ca mai sus (m = 1, 0,5 și 0), obținem un hiperbolic
100 - p
dependența formei $ $— = 0,166—0,0090 (100 — /?), unde , = 18528.

Convinși în acest fel (în două părți ale întregii curbe și împreună alcătuiesc mai mult de jumătate din ea) de posibilitatea admiterii „
ds
a ipotezei că derivata constă dintr-un set de linii drepte pentru soluțiile de acid sulfuric, a trebuit, în primul rând, să testez aplicabilitatea aceleiași ipoteze la părțile rămase ale curbei și, în al doilea rând, să stabilesc conceptul de început și sfarsit de linii, derivata celor corespunzatoare, sau despre punctele de intersectie a parabolelor, batai. greutate expresivă. Ne întoarcem acum la aceste aspecte ale subiectului.

§ 65. Judecând din datele lui Marignac (§ 34), precum și din restul celor mai bune observații (§ 51), nu există nicio îndoială că pentru soluțiile cele mai slabe care conțin mai puțin de 5 ° / 0 H_2SO_4, derivata scade cu procent în creștere, astfel încât în apropierea apei, valoarea sa este mai mare de aproximativ 2 ° / 0 (§ 63), și, prin urmare, în această parte a soluțiilor este necesar să se admită propriile ds directe și
pentru — sau o parabolă specială (I). Dar toată această parte a curbei este așa
• „_ds
mica sau linia corespunzatoare acestuia este atat de scurta incat nu se poate pune problema, fara constanta A pentru apa, pt
ιαη pirita, chii
date noi deosebit de precise, * 1 despre instalarea exactă și B în parabola s \u003d C Ap- \ - Bp\ Luând datele m \u003d 400 și 200 (§ 51), obținem:

s = 9998,7 + 86,80/7 - 1,1458r2,

dar există o condiție care arată că trebuie modificați coeficienții acestei parabole. Pentru un anumit procent x mai mare de 2,65 (u = 200) și mai mic de 5,16 (m = 100), parabola în cauză trebuie să intersecteze parabola (II) (§64), prin urmare:

9998,7 4-76,80ya -1,458ya2 = 9998,7 x 71,16a; ψ 0,2035zh2,

Potrivit acesteia, cea mai mare densitate nu există, de exemplu, la 98% s = 18514. Prin urmare, forma hiperbolică nu exprimă fenomenul.

1 Aș dori să le adun în primul rând după metoda observațiilor pe care am menționat-o la sfârșitul § 63.

43*

de unde x = 3,39, iar cu ea parabola noastră dă ^ = 66,9, iar (II) cu același procent dă ^ = 72,5, prin urmare, va exista un decalaj în derivate sau un punct singular. Astfel de puncte singulare, după toate probabilitățile, corespund unor conexiuni definite. Într-adevăr, aproape de 3%, un punct singular este observat atât în curba - - - (§ 57), cât și în datele lui Thomsen pentru căldura de formare (§ 59), dar niciuna dintre datele anterioare nu a dat această compoziție cu atât de sigură, ca acum în curs de studiu și, prin urmare, consider, dacă nu absolut necesar, atunci foarte
este probabil să presupunem că locul discontinuităţii corespunde tocmai unei anumite conexiuni. Compoziția exprimată prin formula $H_2SO_4 150H_2O$ este apropiată de conținutul de 3,39% H_2SO_4 , deoarece necesită 3,50% H_2SO_4. Presupunând-o, este necesar să modificăm coeficienții (de precizie scăzută) ai parabolei noastre în așa fel încât să se dovedească a se intersecta cu parabola (II) la p = 3,50%. Această condiție este îndeplinită prin luare

s = 9998,7 ψ 76,51/?—1,325/?2
(eu)
pe expresie aplicabil de la 0 la 3,50%. Conform (II), la p = 3,50, valoarea lui s ~ s° = 71,87 și, prin urmare, avem ocazia să aflăm pentru (I) din datele pentru m = 400 și 200 valorile parabolice. coeficienţi cu încredere. Într-adevăr, valoarea 71,87 trebuie să satisfacă parabola (I) dacă la 3,50% se intersectează cu (II), prin urmare, dacă A și B sunt coeficienți (I), atunci 71,87 = A ψ B-3,50, dar în . în același timp pentru m = 400 (p = 1,34) avem s~g° = 74,85 = L 4~ V-1,34, iar pentru m = 200 obținem 72,94 = A 4~ V-2,65. Scăzând celelalte două din prima egalitate, avem: -2,98 = B-2,16 și -1,07 = 0,8513, de unde B = -1,380 și B = -1,270, media B = -1,325 și deci L = 4-76,51.
p= 1,34   2,653,50
După experiență (§ 51)0’= 10099 Prin parabolă (I) s = 10098,8
10192 10192,410250,3

Parabola (II) dă pentru 2,65% $ = 10188,7 și nu se poate crede că astfel de date concordante (Marignac 10 192, Ostwald 10 191), așa cum sunt disponibile aici din experiență, ar reprezenta doar o coincidență accidentală, deoarece sunt determinate densitățile apropiate ale apei. cu o mare precizie, deși la bătăi mari. scalele, diferențele de citire și erorile pot depăși chiar patru zece miimi de bătăi. greutate. Acest lucru este valabil mai ales pentru soluțiile care conțin mai mult de 50% H2SO4. Dacă (II) nu se aplică soluțiilor care conțin mai puțin de 3,50%, atunci (I) este și mai puțin aplicabil soluțiilor care conțin mai mult de 3,5%, de exemplu, dă pentru 5,16% $ = 10358,2 în loc de 10372 conform experienței și 10371,3 conform (II). Acum va deveni clar că, dacă am dori să exprimăm într-o singură parabolă întreaga sumă de date (de la 0 la 45 ° / 0) pe care o exprimă două parabole care se intersectează (I) și (II), ar trebui deja să întâmpinăm dificultăți și nevoie de o ordine mare a parabolei, iar aceste dificultăți și înălțimea ordinului ar crește într-un mod extrem, dacă am dori să aducem sub formula generală atât acea parabola (V) care este aplicabilă lângă H2SO4, cât și acelea intermediare, pentru a pe care acum ne întoarcem să-l găsim.
Parabola (II) $ = 9998,7-|-71,16p4"0,2035p2, care corespunde atât de perfect datelor de la 3,50 la 35,25 (§ 64), nu mai este aplicabilă peste *50%. Astfel, pentru p = 52,13 dă $ = 14261,4, în timp ce experimentul (§ 51) dă $ de la 14.299 la 14.316.). Unde se termină aplicabilitatea parabolei (II) la realitate? Evident, undeva între 35 și 52%. Această limită largă poate fi redusă semnificativ de acele valori ale bătăilor intermediare. ponderi, care sunt date în tabelul de la § 63 și în observațiile lui Kremers, Bino și Kolb. Deci, tabelul dă pentru 40% $ = 13167, dar Beano (§ 42) 13 164, iar parabola (II) oferă $ = 13171, adică se dovedește a fi aplicabil datelor și aici, deoarece limita lui Beano erori nu este mai mică de + 10, iar diferența dintre calcul și Beano nu este mai mare de 7. La 46% (tabelul oferă $ = 13710),

după Bino s = 13715, după Kremvirs * 1 13 722, iar conform parabolei (II) apoi 5 = 13709, prin urmare, există deja posibilitatea de a pune

la îndoială aplicabilitatea parabolei (II) la datele experimentale, deşi mai există apropiere. Prin urmare, limita de aplicabilitate este undeva peste 40% și în jur de 46%. Dar aproape de această compoziție: H2 *SO47H2O = 43,75% și H2SO46H2O, conform cărora l = 47,57%. În lipsa altor criterii, iau mai întâi această ultimă compoziție determinată drept adevărată limită de aplicabilitate a parabolei (II), iar apoi încerc limita de 43,75%, deoarece la procente mai mici (decat 43,75%) acord cu experiența fără îndoială. există, iar la forțe mari la început este îndoielnic (se dovedește conform (II) mai puțin decât în experiment), iar apoi (peste 48%) contradicția este clară. Deci, deja la 50%, inaplicabilitatea lui (I) este destul de evidentă, deoarece dă 5 = 14065,4, iar după Bino 14 101, după Kremers 14106, după Kolb chiar 14 095, în medie 5 = 14101. Parabola (II) dă p = 43,75 valori: 5=13501,3; g~g° =80,06. La p=47,57 parabola(II) dă g~s° = 80,84 și 5 = 13844,3. Unul dintre aceste 5 trebuie să fie satisfăcut de următoarea parabola (III), la căutarea căreia ne întoarcem pentru aceasta, dacă este adevărată, „ ds

Ce . întreaga modificare a derivatului în acid sulfuric este exprimată printr-o serie de linii drepte ale căror întreruperi corespund anumitor compuși.

ds

Pornind de la 50% până la 73%, când atinge valoarea sa cea mai mare, derivata crește evident în linie dreaptă regulată, dar diferit față de spațiul de la 5 la 35% și, deci, aici, dacă ipoteza analizată este valabil, trebuie căutat o parabolă (III) s=C Ap-\-Bp*. Căutarea celor trei parabole anterioare (I, II și V) a fost mult facilitată de faptul că constanta C s-a dovedit a fi cunoscută și egală cu sau

0°

1 Conform § 32, c \u003d 83,0 sau p \u003d 45,36%, s \u003d 13662 la , și din moment ce 1%

ds

aici schimba ud. greutate = 94 (§ 63), apoi la 46% s = 13722.

bate greutatea apei, (I) și (II), sau sp. greutatea H_2SO_4 (V) și, prin urmare, în primul rând, m-am întors aici pentru a testa aplicabilitatea valorii apei, C \u003d 9998,7. Asta merita cu atât mai mult încercat.

ds

că panta unei linii drepte - în spațiu 50-73% diferă doar puțin

Depinde de ceea ce se observă de la 5 la 40%. Pentru test, a fost necesar să se preia în primul rând observațiile date în § 51,

dar trebuie văzut clar că ele sunt mult mai puțin perfecte decât acele observații care au servit la derivarea constantelor din parabole (I), (II) și (V), și anume, toate cele 4 date (n = 20, 30, 40" 50), legate aici, aparțin doar a doi observatori: Bino și Kremers, și numai pentru η = 20 sau ?п=5 există un număr Marignac (14 299), dar diferă semnificativ de numerele lui Bino (14 316) şi Kremers (14 308). Din acest motiv, eu

Cumpăr, pe lângă cele patru date indicate, observația de mai sus pentru / 2 = 50, care dă în medie (de la Bino, Kremers și Kolb) 5 = 14 101. Mai mult, avem una dintre datele (pentru m - N sau 6), mai mari decât cele obținute de-a lungul parabolei (II), dar mai întâi este necesar să se decidă care dintre ele ar trebui luat ca punct

intersecțiile parabolelor (II) și (III).

P = 5052,1362,0268,5373,13

S-Sq 82.0582.6386.6089.0591.02
p~
Conform formulei   81.9282.7586.6089.1490.93
Diferența +0,13—0,120—0,09+0,09
Penultima linie este calculată prin formula
s-=^! = 62,444-0,3896/?,
iar ultima linie arată că cea mai mare diferență se obține pentru 50%, dar în general aplicabilitatea parabolei și ipoteza C = sQ nu sunt eliminate. Pentru 50%, formula rezultă 5 = 14094,7, conform Kremers 5=14 106, conform Bino 14 101, după Kolb

, 14095, media este 14101, iar diferența de calcul față de această medie nu depășește diferențele de observații existente în această regiune, deoarece chiar și observatorii individuali diferă adesea unul de celălalt cu mai mult de 10 zecimiimi, de exemplu, la 52,13% (§ 51). Dacă formula găsită este apropiată de realitate în limita acurateței observaționale, atunci de aici rezultă următoarele trei consecințe: 1) dependența parabolică (III) este aplicabilă până la 73,13%, ca parabole (II) și (V) în lor. regiuni; 2) aici, ca și în (I) și (II), constanta C corespunde apei = $0, adică parabola (III) trece prin același punct de plecare p=09 s = Sq prin care parabolele (I) și (II) și 3) deoarece pentru p = 43,75 ultima noastră formulă dă s~ s° = 79,48, iar parabola (II) 80,06, pentru 47,57% ultima noastră formulă dă s~s°- = 80,97, iar parabola (II) numărul este foarte apropiat = 80,84, atunci, judecând după aceasta, intersecția parabolelor (II) și (III) poate fi recunoscută ca compoziție $H_2SO_46H_2O$, mai degrabă decât $H_2SO_47H_2O$. Dacă presupunem că punctul de intersecție al parabolelor (II) și (III) corespunde cu adevărat1 compoziției $H_2SO_46H_2O$, atunci parabola (III) ar trebui să dea același număr pentru 47,57%, 80,84, așa cum dă (II). Vedeți parabola
s = 9998,7 + 61,908/? + 0,3980/?2   (III)
îndeplinește această condiție, deoarece conform acesteia pentru p = 47,57

1 Totuși, există motive să credem că parabola (II) funcționează numai pentru ιη - Ί (p = 43,75), deoarece pentru mn = 6 (p = 47,57) dă valoarea 5 = 1,3844, iar observațiile lui Kremers 1,3868 (§ 33) , iar din numerele Bino ar trebui să deducă s = 1.386 (§ 42), cu toate acestea, numerele Kolb dau o valoare apropiată de cea găsită prin formula 1.384. În general, nu există o mare acuratețe în această regiune a datelor și, prin urmare, concluziile nu pot fi acum la fel de riguroase ca pentru regiunea parabolei (II), unde acordul celor mai buni observatori este foarte semnificativ. Credința în veridicitatea ipotezei de rectiliniaritate a derivatelor se poate baza tocmai pe aceste cele mai bune observații corespunzătoare parabolei (II), iar în regiunea parabolei (III) sunt necesare observații noi, mai precise decât cele moderne.

s ?Sq = 80,84. Rămâne de verificat gradul de aplicabilitate a acestei formule la datele de bază ale experimentului (§ 51):
P = 52,1262,0268,5373,13
Experiență S = 14316 până la 14299   153701610216655
Prin (III) s = 14307,515369,116110,316654,5

din experienta
Dacă aici se observă o diferență mare în calcul față de parabolele găsite anterior, atunci această diferență poate fi atribuită fie inexactităților în determinarea locului de enumerare a parabolelor (II) și (III), fie unei lipse de încredere în numere cu care s-au găsit constantele din parabolă (III). Valorile lui A și B în parabole (II) și (III) și, probabil, poziția punctului de intersecție a acestora se vor schimba ulterior, dar cu gradul actual de distincție a definițiilor, se poate presupune că din m = 150 la m = 6, precum și de la mn = 6 până la tp = 2, bătăi greutățile satisfac condiția de rectitudine a derivatei.
Pentru a arăta gradul de acuratețe al observațiilor de care dispunem acum, este suficient să subliniem că pentru 68,53°/0, unde a apărut cea mai mare diferență între experiment și parabolă (III), numerele Kolb (§ 43) dați 5 = 16121, adică mai mult decât (III), iar Bino și Kremere mai puțin decât (III), 5 = 16102.
În ceea ce privește punctele finale ale parabolei (III), capătul său inferior, deși fără încredere în precizie, este definit mai sus (m = 6), iar cel superior trebuie luat la 73,13 ° / 0, sau m = 2, deoarece la conținut mai mare de H_2SO_4, derivata este deja în scădere (§ 63), prin urmare, aici trebuie să recunoaștem începutul parabolei (IV), care trebuie să convergă cu (V) și locul de intersecție a celor două din urmă nu poate fi considerat altfel decât m - i (P = 84,48), dacă păstrăm acel început că locurile, intersecțiile se întâlnesc
anumiți compuși, așa cum am presupus mai sus, pentru care ghidul este faptul că toate cele trei parabole (I), (II) și (III) trec prin punctul p = 0, s = s0. Să testăm mai întâi dacă parabola (IV) nu trece prin același punct. Presupunând această ipoteză, avem toate datele pentru o determinare completă

a acestei parabole; și anume, trei puncte: 1) /7=0, 5 = 9998,7; 2) p = 73,13, 5 = 16654,5; 3) p = 84,48, s = 17943 și, prin urmare
5 = 9998,7 + 71,393/7 + 0,2683/A
O astfel de parabolă nu este în mod evident aplicabilă cazului, deoarece, la fel ca (II) și (III), convexitatea este îndreptată spre axa procentuală a compoziției, iar în această parte curba bătăilor. greutatea este întoarsă prin convexitate spre axa bătăilor. ponderi, după cum se poate observa din diagrama dată în § 53. Cu alte cuvinte, aici derivata scade odată cu creșterea p (sau derivata a doua este negativă), dar conform formulei întocmite sub ipoteza indicată, rezultă că fi in crestere. În consecință, parabola (IV) nu trece prin punctul de apă /7=0, 5 = 9998,7. Prin urmare, aici trebuie căutați doi coeficienți A și B și o constantă C în formula S = C + Ap-\- Bp2. Dar dacă presupunem că parabola (IV) trece prin cele două puncte de mai sus (pentru m - 2 și mn \u003d 1), atunci rămâne să găsim un singur coeficient din întregul set de date disponibile în interval. Iar tabelul din § 51 dă aici două valori, pentru n = 70 sau /7=79,22 și pentru n = 90, /? = 83,05. Astfel, avem: 1) 16654,5 = C-[-A 73,13-(-B(73,13)2, 2) 17943= C + A-84,48 + -|-B(84,48)2. Dacă luăm mai întâi datele pentru η = 70, atunci avem a treia ecuație 17382 = C + A-79,22 + B (79,22)2. Din aceste trei egalități determinăm B = -1,147. Apoi, luând datele pentru mr = 90, avem: 17802 = C + 4-83,05 ψ B (83,05)2 și împreună cu primele două egalități obținem: B = -1,504. Media ambelor B = -1,3255. Din ecuațiile 1) și 2) determinăm C și A, prin urmare, putem accepta:

5 = 172,6 +322,31/7 -1,3255/72.
Din modul în care se găsesc constantele A, B și C, este evident că acuratețea nu poate fi atribuită mărimii lor și, deoarece C s-a dovedit a fi o valoare foarte mică, am decis să iau fe = 0. Atunci Din datele 5 pentru 73,13% și 84,48% găsim 4 = 326,65 și B = -1,3525 și apoi
5 = 326,65/7 - 1,3525/72. (iv)

Pentru a ne convinge de aplicabilitatea * 1 a acestei formule, vă prezentăm o comparație:
p = 79,2283,05768082
Conform §§ 51 și 63 5 = 1738217802170041747017697
Prin (IV) $= 17389,2 17799,717013,417476,017691,9
Diferența dintre calcul și experiment aici nu depășește erorile posibile. Este suficient pentru aceasta să comparăm derivația pentru 80%: numerele Beano dau ó' = 17477 (§ 42), Kremers 17497 (§ 33), Kolb 17466 (§ 43). Aici se obțin diferențe care depășesc distincția formulei (IV) și, în consecință, poate fi utilizată în regiunea de la m = 2 la m = t cu un drept nu mai mic decât numărul de observatori individuali. În afara limitelor indicate, aceasta, ca și celelalte, parabola nu corespunde deloc realității. De exemplu, pentru 70% dă 16.238 în loc de 16.279, pentru 90% dă 18.443 în loc de 18.359, pentru 100% dă 19.180 în loc de 18.528. dacă ud. greutățile s-au schimbat dincolo de H2SO4H2O pe măsură ce se schimbă începând de la H2SO42H2O. Și așa
corespunzător la 84,48%, conform (IV) = 98,13, aici derivatele sunt identice, la fel ca ds
când pg = i -u din (V), parabolă (IV)
ds
1 Deoarece derivata ,
și prin (V) = 95,83, atunci m-am gândit că
bate greutate; apoi, pe baza greutățile ar obține forma $ = 328,957r - 1,3798/?2, care corespunde foarte aproape cu
fel, care se găsește într-un mod mai direct. Dar chiar și așa, la prima vedere, o mică modificare a coeficienților parabolici în acest interval de soluții este deja inacceptabilă (deoarece valorile p sunt mari), deoarece atunci la p - 73,13 obținem $ = 16.678 în loc de 16.655. Acest lucru testul arată că liniile drepte ale derivatelor de fapt nu se intersectează pentru acele p pentru care parabolele ud. cântare.
Aceasta a fost una dintre multele inducții care m-au făcut să cred că derivatele dau salturi la punctele de întâlnire ale parabolelor. Voi adăuga că ar fi posibil ca constantele din parabole (III) și (IV) să țină cont de condiția ca contracția prn = 2 să fie cea mai mare, dar am decis să fac această presupunere având în vedere faptul că am nu sunt complet convins că se află exact la m = 2 sau doar în apropierea lui. Sunt necesare noi observații precise de la 70 la 80%, iar acum trebuie să luăm datele lui Bino, Kolb și Kremers, dar ele sunt contradictorii și ar fi nerezonabil să le preferăm unul altuia.

întrucât H2SO4 se dovedește a fi o substanță care se descompune odată cu formarea SO3, apoi sp mai mică. greutatea trebuie înțeleasă ca o indicație a instabilității conexiunii care există între SO3 și H2O. Parabola (IV) la un capăt se intersectează cu parabola (III), iar la celălalt cu (V), și deci ipoteza produselor rectilinie ds

apa -¡^ sa dovedit a fi aplicabilă cu suficientă acuratețe tuturor datelor de la apă la acidul normal H_2SO_4. Trecând la regiunea acidului fumant, întâlnim puține date sigure și am văzut deja mai sus (§ 62) că parabola îi poate fi aplicată.

s = 18528 ψ 129 (p - 100) + 3,9 (p - 100)2, (VI)

și de aceea ipoteza noastră poate fi considerată aplicabilă în întregul domeniu al soluțiilor de acid sulfuric.

§ 66. Înainte de a intra în considerarea în continuare a consecințelor care decurg din aceasta, consider necesar să obținem cel puțin o primă convingere a generalității a ceea ce
care s-a dovedit a fi atât de potrivit pentru acid sulfuric, adică. pentru a testa aplicabilitatea ipotezei derivaților rectilinii, cel puțin la soluții de sare de masă, studiată în Cap. IL Dacă parabolele de forma s = s0 ψ Ap-\-Bp2 sunt aplicabile pentru soluțiile sărate, atunci A și B ar trebui determinate de fracția ? ~ s °, care este dată în tabelul atașat pe baza codului de observare-G 20 ° Ί
dat în § 26 S. Modificările acestei fracții, egale cu A -\-Bp, trebuie, în acest caz,
\u003d A 4-2Vr,
„ ds reproduc modificări derivate ~^ = mai puțin pronunțate:
numai

n	P20° S 4°з — з0 Ps conform (II) [p. 685] NaCl
0	09983 = 6*0 —
0.5	1.601009771.2510096.2
1	3.151020771.1110206.9
2	6.101042171.8010420.5
4	11.501082072.7810821.1
6	16.321118873.8411189.3
8	20.641152774.8111527.8

Pornind de la n = 1 (ca în H_2SO_4) până la η = 10, parțial s - ds
? , în consecință, și derivatele se dovedesc a fi exprimate aici ca o dreaptă s ~ s° = 70,409 0,2150r și, prin urmare,

s = 9983+ 70,409/? +0,215/?2 NaCI (II) (^).

aici nu depaseste erorile de observare
care este pentru sulfuric
Diferența ipotezei față de datele experimentale și zece miimi, adică se află în limita denominației.
Parabola NaCl este foarte aproape de asta
acidul este notat cu (II) și, prin urmare, este notat cu NaCl (II), în plus, ds
că pentru 1,6% fracția a ieșit mai mare decât pentru 3,15%, astfel încât, poate, cu acid, sp.

Nu intru în considerarea soluțiilor apropiate de saturație din cauza naturii contradictorii a datelor pentru η = 10 și η = 11. Probabil că au nevoie de altă parabolă. În orice caz, totuși, pentru cea mai mare masă a celor mai bune observații, ipoteza rectitudinei ds <. derivați - s-a dovedit a fi aplicabil în soluții de sare comună. În capitolul următor, luăm în considerare aplicabilitatea ipotezei noastre la exemplul clasic de soluții alcoolice.

Fără a intra într-o serie mai extinsă de comparații asemănătoare, necesare pentru testarea semnificației generale a ipotezei analizate, ceea ce se va face în capitolele următoare, consider că este necesar să luăm în considerare, deși într-un exemplu cât mai precis, efectul

temperaturii asupra modificării formei de parabole care determină greutatea specifică a soluțiilor de acid sulfuric pentru a se asigura că efectele de acest fel, modificând coeficienții parabolici, nu se modifică
dp
începutul solubilității aici, la fel ca cel al greutății-ser, este urmat de o altă parabolă (I), dar date insuficiente împiedică cu certitudine posibilitatea circumstanței gurii.1 Conform aceleiași.pri-
1 Datele lui Rossetti (§ 25) oferă numere despre apă (0,5-6%) care se modifică incorect și, prin urmare, nu pot servi la rezolvarea problemei.

înțelege fondul problemei. Cel mai bun exemplu pentru aceasta este zona în care (II) se aplică parabola (§ 64), deoarece în această zonă (de la m = 150 la m = 6 sau de la n = 1 la 17, sau 3,5-47%) există sunt cele mai complete observații ale lui Marignac (§ 34) și în ea determinantul expansiunii se modifică foarte puternic atât cu modificarea compoziției, cât și cu schimbarea temperaturii. Pentru investigație, să luăm cele cinci soluții pe care Marignac le are pentru ei.
pentru această regiune, și anume, mn = 10, 15, 25, 50 și 100 și mai ales
comparatie la
0°:
Hai sa facem
0°
0°
5 16
100
P=t=
Marignac Ó1 = 10372,1
Conform (II) s = 10371,3
9,82
50
10716.3
10717.1
17.88
25
11337,0
11336.1
26.63
15
12038.1
12038.0
35.25
10
12757,5
12759,7
Pentru aceste cinci concentrații, care la 0° reprezintă cel mai bun acord1 al datelor experimentale cu parabola, calculăm p.e. greutăți la 30° conform Marignac:
30° Marignac S = 10289,1   10601,611173,211836,412537,5
30°
Din moment ce pentru ud. greutatea apei 50 = 9957,7, atunci găsim:
------ =   64.2265.5767.9870.5573.19 P

Și aceste numere se apropie de linia dreaptă 62.669-|-0.2971r, care dă
64.20 65.5967.9870.5873.14
30°
Prin urmare, pentru în spațiul luat în considerare
/30°\2
s = 9957,7 + 62,669/? + 0,2971/?2. . . c
1 Marignac (§ 19) estimează eroarea sa în s la ±2,0.
ds
2 Derivata la 30° va fi -^ = 62,669 + 0,5942/?, prin urmare, la
ds
limita de aplicabilitate (lg = 6) /? = 47,57, = 90,93. Este de remarcat faptul că
la 0° și la același p = 90,52, adică are aproape aceeași valoare. La 100° este, de asemenea, aproape la fel. Doar lipsa de timp mă împiedică să examinez în detaliu întreaga problemă.

Această parabolă dă următoarele bătăi. greutăți:
p - 5.16 9.8217.8826.6335.25
(30° \
-Çõ)s = 10289,0 10601,8 11173,2 11837,2 12535,8
S - s \u003d +0,1 -0,20 - 0,8 + 1,7
În consecință, la 30° dependența parabolică este aplicabilă la fel de exact la intervalul dat de soluții ca și la 0°. Pentru alte regiuni și pentru temperaturi mai ridicate, nu există date suficient de precise. Pentru această regiune am aplicat datele Kremers la 100°, iar dependența parabolică (și anume, aproximativ $ = 9585,4-]-57,8p-|-0,34p2) s-a dovedit satisfăcătoare, dar aici nu mai există aceeași certitudine că există pentru 0° și pentru 30° și, prin urmare, nu poate fi instructiv. Dar este evident că pentru această regiune coeficientul A scade, în timp ce B crește odată cu creșterea temperaturii.
Pe lângă cele de mai sus, observăm, de asemenea, că aplicabilitatea dependenței parabolice h^3 nu se va pierde dacă în loc de o substanță anhidră luăm o substanță apoasă sau invers. Deci, de exemplu, în loc de a exprima acidul sulfuric normal H2SO4 ca procent, se poate lua anhidru sau unul dintre acizii apos și totuși bate. greutatea in aceasta regiune a solutiilor va fi exprimata printr-o dependenta parabolica. Acest lucru este ușor de clarificat într-un exemplu. H2SO4 conține 81,63% SO3. Prin urmare, înmulțind p (procent H2SO4) cu 0,8163, obținem procentele de SO3, ceea ce înseamnă p0 și, prin urmare, dacă, de exemplu, Lo = L-0,8163 și Bo = B(0,8163)2 = B 0,6664. Dar dacă da, atunci este posibil în regiunea dată, începând cu px și terminând la p2, unde parabola s = C-|-Ap -\-Bp\ este aplicabilă pentru a exprima compoziția prin cantitatea primului și celui de-al doilea. soluții (limitative). Apoi se realizează unele simplificări, dar asupra lor, precum și asupra altor consecințe care decurg din ipoteza ipotezei că derivatele sunt simple și că se sparg pentru anumiți compuși specifici, încă nu îl consider util.

opriți-vă mai mult până când credința în generalitatea relațiilor observate este confirmată de multe exemple dintre soluțiile bine și temeinic studiate.

§ 67. Voi încerca acum să transmit acele concluzii teoretice principale care mi se par a decurge din considerația anterioară a soluțiilor de acid sulfuric în general, și în special din rectitudinea și discontinuitatea derivaților găsite mai sus, pentru a trece apoi la încheierea acestui capitol cu consecințe practice extrase din studiul subiectului. Acest lucru se datorează faptului că scopul nostru este dublu: să promovăm dezvoltarea teoriei soluțiilor, folosind proprietățile lor (greutatea specifică), care pot fi măsurate și analizate cu precizie, iar apoi prin munca mea vreau să ofer practicii cu date tabulare la fel de fiabile ca posibil pentru aplicarea UD. greutate pentru a determina compoziția celor mai frecvent utilizate soluții în practică, iar acidul sulfuric este unul dintre ele și chiar ocupă o poziție de primă clasă.
Dacă nu toate, atunci marea majoritate a proprietăților măsurabile fizice și mecanice se schimbă în mod constant și treptat odată cu schimbările condițiilor și circumstanțelor, de exemplu, temperatură, presiune, masă, distanțe etc. Un caracter diferit este observat în fenomenele chimice. Aici, cele mai caracteristice sunt săriturile, rupturile și limitele, care în aproape toate relațiile chimice ies în prim-plan, ceea ce a devenit clar încă de pe vremea lui Dalton, sau cunoașterea legii rapoartelor multiple. Soluțiile cu proprietățile lor, care se modifică treptat odată cu modificarea succesivă a compoziției, reprezintă o piatră de poticnire chimică tocmai pentru că încă nu recunosc sau nu pot vedea aceste fracturi și salturi care caracterizează chimia, iar dacă limita este vizibilă în saturație, atunci absența ei în relația cu corpuri precum acidul sulfuric și apa, solubile în toate proporțiile, elimină la prima vedere ultimul semn chimic al fenomenelor de dizolvare. Se admite în tăcere că în soluții toate proprietățile se schimbă treptat. Din acest motiv, consider că este deosebit de important să enumerăm din nou aici cazurile de fracturi și sărituri indicate în soluții de acid sulfuric,

(s), sau volum specific Q- sau ^, sau
întrucât în acest fel, mi se pare, cel mai bine se stabilește conceptul de chimie a soluțiilor. Dar mai întâi să fim de acord să distingem două tipuri de proprietăți ale soluțiilor: integrală și diferențială. Da,
ud. greutate
volumul mediu al particulelor și proprietățile similare ale soluțiilor din zona pe care o studiem se numără, evident, printre proprietățile integrale, fie observate direct, fie obținute prin calcul. În timp ce creșterile ponderi corespunzătoare incrementului de compoziție, ds ¿
adică derivate-j- sau creșteri de volume atunci când sunt
încălzite, . ?   P
sau determinanți de extensie, precum și câte Σ–- sau p
aceasta. n. sunt printre
S sq
pentru că nu se exprimă
S-s0 proprietăți diferențiale, întregul fenomen, în sine
ceea ce se întâmplă în natură, ci doar schimbarea ei odată cu schimbarea uneia sau a diferitelor condiții. Pentru a trece de la aceste proprietăți diferențiale la proprietăți integrale, este adesea necesară o constantă suplimentară, ca în trecerea de la o diferențială la o integrală. Deci, de exemplu, pentru a trece de la determinantul extensiei la a schimba volumul sau bătăile. greutatea cu temperatura,

trebuie să cunoașteți fie volumul (de obicei luat = 1), fie bătăile. greutate la 0°. În proprietățile diferențiale, mai degrabă decât în cele integrale, ne putem aștepta la o înțelegere a problemelor teoriei soluțiilor, deoarece aceste proprietăți sunt evident eliberate de anumite complicații, în
care a intrat în integrală, iar întreaga istorie a științelor exacte arată că înțelegerea esenței fenomenelor se realizează de obicei mai ușor când se consideră expresiile diferențiale ale acestora decât pe cele integrale, care decurg din prima și constituie de obicei o sarcină directă de cercetare. În cele de mai sus, este evident că proprietățile diferențiale se pretează
în ceea ce privește soluțiile mai ușor decât proprietățile integrale, analiză și sinteză. Deci, de exemplu, studiul oud-ului. greutate, este mai greu de prins fracturi decât în studiul derivatelor, [în care] apar salturi care corespund acestor fracturi. Pentru demonstrație sau exemplu, este suficient să subliniem că între 60 și 80 °/o dis-

Produșii acidului sulfuric, după cum s-ar putea crede din cele de mai sus, reprezintă fenomenul unei ruperi sau întâlniri a două parabole (III) și (IV), dar dacă comparăm bătăile calculate din acestea. greutate, atunci inflexia nu este vizibilă:

p= 70	717273747576
.9= 16283	16401165191663916765168911701З

cei din aceste numere,
Două
parabole parabole,
si intre
există o fractură la 73,13°/0. Va deveni clar prin comparare
despre ds
pentru același p, valorile derivatei ^, parabolelor (III) și (IV): calculat conform aceluiaşi
ds
-r—= 117,6 dp
118,4
119.2
120,0
126,5
123,8
12J.1
este evident ca la 73-74% dar si o crestere la aceasta
Nu numai ds value dp
se atinge cel mai mare maxim, evident - ds
de trei ori mai slab decât căderea după trecerea acestui maxim. „Punctul special” al compoziției, la 73-74%, a ieșit clar aici. Acest lucru este chiar mai vizibil decât în cifre - în diagramă, unde bate. ponderile sunt date de curba superioară, iar derivatele sunt indicate printr-o linie dublă, în partea de jos a figurii. Deși curba bate ponderi este formată din două parabole care se intersectează la 73,13%, dar are forma unei linii continue, în continuă schimbare, punctul singular dispare aici, fenomenul pare a fi simplu din punct de vedere mecanic. Și într-o expresie diferențială, mai precis într-o derivată, un decalaj, o schimbare de direcție

Schimbările, saltul, într-un cuvânt, semnele nu sunt mecanice, ci chimice, apar cu claritate. Dar chiar și în forma integrală, dacă nu o întrerupere, atunci o rupere sau cel puțin o îndoire (ca în exemplul ales mai sus) există în acele locuri care corespund unor „puncte singulare” clare ale curbelor diferențiale, doar în datele experimentale aceste caracteristici. adesea dispar din - pentru existența erorilor de observare, iar aceste puncte singulare ale curbelor integrale se evidențiază cu claritate numai atunci când se produce cea mai individualizată, în sens chimic, legătura.

Astfel de compuși sunt rari în soluții. Iar acidul sulfuric este un exemplu deosebit de prețios tocmai pentru că formarea lui corespunde unei cantități uriașe de căldură degajată, indicând o intensitate semnificativă a substanței chimice.
afinitate care acţionează între SO_3 şi H_2O. Cea mai individualizată este tocmai combinația de particule - una cu una - de H_2SO_4 monohidrat, care nu trebuie dovedită în sens chimic, pentru că este binecunoscută. Și acest punct singular al soluțiilor a fost exprimat în cel mai clar mod nu numai în proprietăți diferențiale, ci și în proprietăți integrale. Uită-te doar la curbele ritmului. greutăţi şi volume (§ 53) sau pe o curbă logaritmică (§ 52), pentru a vedea că la $p = 100$ sau la H2ŘO4 se produce o rupere, care trebuie exprimată în derivată printr-o discontinuitate. Același lucru se poate spune despre volumul a 100 de particule, așa cum se vede în diagramă și se indică în § 55. În proprietățile diferențiale ale soluțiilor
76% este exprimat prin partea superioară
o linie continuă, care este compusă din două parabole (III) și (IV).
Schimbare
derivat
ds dp
exprimat prin două linii drepte, trasate printr-o linie dublă
toyu și reprezentând o discontinuitate la 73,13%.
monohidratul apare cel mai clar și sub formă de puncte speciale,
rangele. Acest lucru se vede clar în amploare
de obicei sub forma unui redeterminant al extensiei /c (§ 37) și într-o modificare (§ 57), în special ----, unde monohidratul s s0
corespunde unei fracturi ascuțite. Dar cea mai clară expresie a formării unui monohidrat ($p = 100$, $m = 0$) este o discontinuitate enormă, ds
corespunzând acestuia în valoarea derivatului.Aşa cum s-a indicat mai sus, derivatul faţă de acid apos la H_2SO_4 este negativ, egal cu -20,4, iar faţă de acidul fumant este pozitiv ap
44*

și =129, adică la H_2SO_4, decalajul ajunge la 149,4. Este suficient să privim diagrama atașată, pe care sunt trasate derivatele liniare (ordonatele variază cu
-"1 I-
VIK • CD-
. s CD es» ZC _
CD . „D _ ce :x CD Csl =C

dș ~dp -100 -90 -80 -70 -60 _ CD '-4->
7P E

Ĩιι . CD , <s"=c ds

'c
■ TT - II χ0
- KE \
λl
Ş \ \
> L-1C 1i°/o-- 2o - I-31) ——4(7 ——5tl%-—6o --71 17 —-Si
I7 --9i7 --100%
Is=9998,7 *76,51p- II 1,325p2
-P~■0 s=9998,7 -ñ 76,5
113=9998.7+ 7l'l6p+0.Z035p\
10 go10731 și 11503 I 752 79.3

III3=9998.7+61.908p IIII I + ¿7.798p>2
30 " 40̃I2314~~ 13171 83.4 87.4

IVI■I s-326,65 p- ; 1.3525rg
50% 60 _14089 15146 _ 101.7 109.7
dș^
V¡=i85гв+гiшiшь PL·3.746(i00-p)2
70 8016282 17476 _ 117.6 110.2
dp
uS=18528-I291 (p-1'00)+■3.9(p-\ OOp 190
„0018358 18528 + 54.5 -20.4 v\
ΰ J

101 17% 1

1

1

■130
■120
•110
=100
-treizeci
■80
■70
-60
-treizeci
-40
-treizeci
+20
IO -O -10 -20
ds

Modificarea rectilinie a derivaților pentru soluțiile de acid sulfuric. Cinci linii drepte de la 0 la 100% sau până la H_2SO_4 corespund cinci parabole s = C 4-4-Λρ4 ~ Bp2. Pentru acidul fumant, parabola (VI) și derivata liniară a șasea.

H_2SO_4 (abscisa p) pentru a vedea, nu există nici un decalaj mare, ca și cu
decalaj? În primul rând, chimic
prin modificarea procentului că nu există un astfel de H_2SO_4 în niciun loc.

Dar ce rost are asta
cer. De asemenea, corespunde unui compus definit chimic mai ferm între H_2O și SO_3. Particule

acestea, combinând una cu una, dau norma, monohidratul, care se manifestă în masa derivaților normali ai acidului sulfuric SO_2X_2, aici $X_2 = (OH)_2$. Dacă nu am cunoaște monohidratul din aceste relații chimice generale, ar trebui să-l recunoaștem ca o combinație specială.
devenind, ca compus definit, nu numai pentru că este compus în cel mai simplu mod, ci și pentru că în soluții îi corespund fracturi și rupturi clare și sunt semne ale acțiunii chimice care vine aici ”În ceea ce privește explicația cea mai apropiată a cauza rupturii în sens chimic, atunci în primul rând consider că este necesar să spun că, dacă nu ar exista acum posibilitatea de a înțelege cauza discontinuității, ea trebuie totuși recunoscută ca un semn clar de chimie și, prin urmare, dacă explicația ipotetică ulterioară se dovedește a fi neconformă cu adevărata natură a problemei, aceasta nu ar trebui să zdruncine ființa afirmată, ci doar ar trebui să ne oblige să căutăm o altă explicație, mai bună, în locul noastră, care va fi din nou la început o ipoteză că se poate transforma în adevăr numai testându-i aplicabilitatea la realitate şi mai ales atunci când ipoteza, care explică discontinuitatea continuităţii, va da consecinţe neaşteptate şi noi.justificate prin experienţă sau observaţie. Este necesar să distingem clar adevărul realității de adevărul inferenței.
Discontinuitatea derivatei
există un adevăr în care este ușor de verificat prin experiență, explicația
cauzele sale sunt o ipoteză care poate deveni adevărată numai după lungi noi teste. Deci, de exemplu, gruparea elementelor după perioade în funcție de greutatea atomică este adevărată, iar legea periodică a fost la început o ipoteză, care încetul cu încetul se transformă într-un adevăr general acceptat doar sub influența justificării acelor consecințe altfel neașteptate care această ipoteză a provocat (de exemplu, corecții ale mărimii greutăților atomice, o modificare a echivalenței multor elemente, o indicare a proprietăților elementelor care nu au fost încă descoperite etc.) și sub impresia noului punct de consideră că ipoteza deschide și confirmă realitatea (de exemplu, valabilitatea periodică a fizicului

proprietățile elementelor și compușii acestora, înțelegerea relației dintre compușii de oxigen și hidrogen ai elementelor etc.). Asadar, pentru a intelege cauza discontinuitatii nu se poate da nimic altceva, cu exceptia unei incercari de explicatie sau a unei ipoteze.Ii dedic paragraful urmator. Dar [voi sublinia mai întâi că credința „ds
în existenţa unei discontinuităţi a derivatului la monohidrat se poate obţine din experiment direct. Să luăm acid sulfuric fumos și să începem să adăugăm la el atât de multă apă încât ceea ce se întâmplă
soluția conținea succesiv toate procentele întregi de monohidrat, de exemplu, 105, 104, 103, 102, 101, 99, 98 etc. Vom măsura volume sau bătăi. greutăți - totuși, un decalaj de aproximativ 100 ° / o va deveni evident. Pentru ud. greutăți, se va observa o scădere a bătăilor. greutate, până ajungem la monohidrat, și trecându-l, vom observa din

creșterea apei profitul viitor bate. greutate. Cât despre volumele care pot fi observate direct
într-un vas divizat, ceea ce se întâmplă este exprimat după cum urmează:

. p= 102 10110099 98
0° S ^=1,8802 1,86611,85281,8545 1,8554
x1 = 0 18.637.657.0 76.8)
Diferența = 18.6 19.019.419.8? g H_2O
Volumul = 1000 1017.51035.11044.6 1054.8)
Diferența = 17.5 17.69.510.2g cu. cm

Prin urmare, până la formarea unui monohidrat, o creștere de aproximativ 19 cc. cm de apă va da o creștere a volumului de aproximativ 17,5 cu. vezi, iar după formarea monohidratului la fel la
1 X indică numărul de grame de apă care trebuie adăugate
la un litru (1000 cubi *, cm) de acid sulfuric fumos, dând 102% monohidrat, pentru a se obține o soluție cu o compoziție dată r. Greutatea unui litru de acid fumant luat (102%) = 1880,2 g, acesta conține 1565,6 g SO_3 + 314,6 g H_2O și 1880,2 g din acesta / 102 \\ acizii vor da 1917,8 g H_2SO_4 (= 18802 : τθθ 1. Prin urmare, pentru p = 100
Trebuie adăugate 37,6 g apă.

adăugarea de apă va crește volumul cu doar 10 metri cubi. vezi. Acesta este un indicator al unei fracturi sau discontinuitate, iar astfel de observații pot deschide discontinuități, desigur, observând starea de constanță a temperaturii în timpul fiecărei măsurători de volume. Definiții de acest fel pot fi folosite pentru a observa direct compresia care are loc în timpul formării soluțiilor.

§ 68. Soluţiile sunt lichide. Iar starea lichidă se distinge nu numai prin mobilitatea pieselor, ci și prin atracția egală în toate direcțiile a fiecărei părți a lichidului situat în interiorul masei sale și prin starea clar specială a suprafeței libere. Starea de suprafață determină multe fenomene inerente lichidelor, în special presiunea vaporilor, iar starea internă a lichidului, care nu este străină de influența stratului de suprafață (presiunea acestuia), determină în principal densitatea lichidelor. Să ne imaginăm două sisteme sau două tipuri de particule, de exemplu, particule de apă și particule de anhidridă sulfurică, care dă o soluție și să ne imaginăm, așa cum este în exemplul nostru, și este evident că aceste particule nu pot exista doar separat, dar formează și două, chiar trei sau mai multe conexiuni certe. Deci, aici · sunt cunoscute: pyroserpaya H_2O2SO_3, monohidrat H_2OSO_3 și dihidrat $(H_2O)2SO_3$, ca particule independente din punct de vedere chimic și fizic. Dacă toate pot exista independent, la fel ca și particulele de H_2O și SO_3, atunci nu există niciun motiv, mi se pare, să cred că într-un sistem mobil și de echilibru ele nu s-ar forma și nici nu ar exista, de altfel, în același timp. timp și depind unul de celălalt. Un mediu picătură-lichid nu poate fi imaginat altfel decât asemănător cu un lichid-gazos, adică într-o stare de echilibru mobil sub influența condițiilor care acționează asupra lui, și anume sub presiunea nu numai a atmosferei în care se află. situat, dar și a stratului de suprafață și sub influența unei stări de temperatură sau a unei aprovizionări cu forță de muncă. Prin urmare, particulele, plasate în aceste condiții, vor fi în schimb constant între ele. Unii se combină la monohidrat, alții la piroacizi, alții la dihidrat,

vor rămâne și unele dintre cele libere, ceea ce este clar din evaporarea de suprafață fie a anhidridei, fie a apei. Și acele particule de anhidridă care sunt libere la un moment dat și într-un loc dat, după un moment și în alt loc de aceeași masă, formează fie piroacid, fie mono- sau dihidrat. Pentru o masă dată de particule de apă și anhidridă, numărul mediu la un moment dat al fiecărui tip de particule va fi determinat de condițiile în care se află masa, dar dacă aceste condiții persistă și de masa relativă a particulelor de apă iar anhidrida se va schimba, se va schimba, de asemenea, numărul de particule libere sau care formează unul sau altul dintre compușii posibili. Să ne imaginăm că condițiile sunt date ca neschimbate, iar masele relative ale particulelor de H_2O și SO_3 sunt astfel încât există mai puțină apă decât este necesară pentru monohidrat, dar mai mult decât pentru acidul pirosulfuric. Atunci vor exista încă relativ multe particule de SO_3 libere (de aceea acizii din această compoziție fumează), dar particulele de piroacid și monohidrat vor prevala, în timp ce particulele de dihidrat, și în special apă, vor fi, desigur, puține - vor fi, ca să spunem așa, se formează doar aleatoriu pentru a interacționa imediat cu particulele de anhidridă liberă. ce cald-
nici echilibrul chimic mobil nu va fi perturbat atâta timp cât se păstrează condiţiile şi masa. Dar să adăugăm apă. Numărul de particule libere de SO_3 și piroacid va scădea, numărul de particule monohidrat va crește și va prevala pe măsură ce se apropie egalitatea relativă a maselor chimice de SO_3 și H_2O, numărul de formare accidentală a moleculelor de dihidrat și apă liberă va crește , dar nu mult, pentru că mai există particule libere de SO_3 , care odată cu ele vor da piroacid și monohidrat. Atâta timp cât va ajunge apa, dar compoziția nu a atins încă monohidratul, principala schimbare de la creșterea masei de apă va fi,
prin urmare, constau într-o scădere a masei particulelor de piroacizi și într-o creștere a masei particulelor monohidrat. Un astfel de proces va implica o anumită modificare a derivatului Dar atunci când masa apei adăugate depășește conținutul său în monohidrat, deși esența fenomenului va rămâne aceeași (prin urmare, proprietățile integrale se vor schimba, dar fără un salt), dar treaba se va schimba

în direcția în care va începe să sosească numărul de particule de dihidrat, iar numărul de particule de monohidrat va începe să scadă. Vor fi acum, de asemenea, puține particule de piroacid și trihidrat, la fel cum erau puține particule de SO_3 și H_2O liber înainte. Prin urmare, acum procesul va fi diferit. Apoi, numărul de particule de piroacizi a scăzut în principal, numărul de particule monohidrat a crescut, iar acum acesta din urmă va scădea, iar numărul de particule dihidratate va crește în principal, iar o astfel de diferență va implica, desigur, un alt tip de schimbare a valoarea productiei ds
noah -. De aceea va exista o discontinuitate în schimbarea acestui derivat cu monohidrat. Dar același raționament va fi valabil și pentru orice alt compus specific care poate proveni din afinitatea particulelor de capră.
anhidridă și apă și, prin urmare, discontinuități sau fracturi ale derivatului vor fi cu anumiți compuși derivați din apă și monohidrat.

Esența aspectului lor este aceeași ca la monohidrat, dar intensitatea, dimensiunea decalajului va fi diferită, mai mică. La un monohidrat, chiar direcția liniilor drepte care exprimă derivații se schimbă, monohidratul este în general mai original din punct de vedere chimic, mai pronunțat și, prin urmare, decalajul corespunzător acestuia este cel mai clar și mai mare între toate celelalte.
O altă întrebare este mai complicată, iar pentru răspunsul la ea nu îmi dezvolt încă ipoteza; 1 Mă întreb de ce derivatele se modifică în linie dreaptă cu o modificare a procentului de particule? Un indiciu al esenței explicației este deja în cele de mai sus, dar consider un răspuns detaliat acum prematur și, prin urmare, voi adăuga la cele de mai sus „mai întâi câteva observații generale despre natura formării soluțiilor și apoi Voi trece la căutarea acelor compuși care ar trebui recunoscuți ca prezenti în soluții de acid sulfuric pe baza studiului derivatului.
1 Mai ales că era pe deplin convins de existența discontinuităților cu acidul sulfuric, iar simplitatea derivaților necesită, în surprinderea sa, o confirmare ulterioară cu alte exemple.

Dacă acceptăm ideea de mai sus despre motivul discontinuității derivatului cu un monohidrat sau cu alți compuși specifici care corespund soluțiilor, atunci se va naște următoarea idee despre soluții. După ce am eliminat tot ceea ce atinge suprafața care delimitează lichidul (și foarte multe modificări au loc tocmai la suprafață, cum ar fi, de exemplu, presiunea vaporilor, capilaritatea, modificările chimice, fenomenele de contact), adică luarea masei lichidului în anumite condiții. în condiții, trebuie să recunoaștem că, spre deosebire de gaze, particulele lichidelor sunt apropiate între ele și, spre deosebire de solide, sunt ușor mobile. Particule aproximative și în mișcare, dotate cu o rezervă de forță de muncă, adică în mișcare independentă, așa cum planetele și Soarele sunt în condiții de echilibru mobil, aceste particule nu pot decât să fie supuse unei variații constante, sau, cu alte cuvinte, trebuie să fie constant. suferă descompunere prin schimb sau ciocnire și schimbare a pieselor. O astfel de schimbare a fost recunoscută de mult timp pentru a explica electroliza. Părți ale unei particule trec în alta, iar primele sunt înlocuite din cele vecine. Acest lucru este fără îndoială, mai ales pentru particulele complexe, care se află în limita temperaturilor de disociere. De aceea, se produce descompunerea lor de pe suprafața liberă - dacă este posibil să se elimine particulele care pot fi eliberate. Soluțiile sunt, în primul rând, lichide, iar în al doilea rând, în condițiile temperaturilor de disociere, prin urmare, pentru ele, condițiile de mai sus de echilibru și schimbare mobil, mi se pare, nu pot fi supuse niciunei îndoieli. Prin urmare, dizolvarea se bazează pe capacitatea solventului de a forma un sistem disociativ cu corpul dizolvat, iar soluția este mediul în care există o asociere de particule formate de sistemul de solvent și corpul dizolvat. Dacă există condiții pentru însăși posibilitatea existenței oricăror lichide, atunci este clar că vor exista condiții pentru existența soluțiilor sau a lichidelor ca asociații de particule într-un echilibru mobil. De aceea există limite ale solubilității. Dar dacă există mai mulți compuși posibili și se formează în proporții diferite, sau solubili

sunt similare cu particulele de solvent, atunci poate exista solubilitate completă, adică capacitatea de a forma soluții în toate proporțiile. Gazele în toate proporțiile se amestecă între ele doar pentru că particulele lor sunt departe unele de altele, sunt în mișcare de translație rapidă, iar starea gazoasă este limitată doar într-o singură direcție și nu există limite în direcția rarefării sau eliminării particulelor. Corpurile solide își amestecă particulele numai atunci când există unul sau altul tip de mare similitudine, mai ales când există similitudini izomorfe. Ocupând mijlocul dintre gaze și solide, lichidele dau soluții atât datorită asemănării de bază (ca în cazul izomorfelor solide), cât și fără aceasta (ca gazele), dar numai atunci când se pot forma mișcări consonante ale particulelor eterogene, formând o soluție, adică atunci când particulele sunt capabili să se combine în compuși liberi, dacă pot spune așa, disociați, similari compușilor cu apa de cristalizare. O astfel de combinație, care conține particule dintr-una sau alta substanță care dă o soluție și care suferă în mediul lichidului însuși condițiile de dezintegrare și formare nouă, o astfel de combinație se va supune puternic și clar legii acțiunii masei și, prin urmare, va variază în cantitate și rezistență odată cu modificarea temperaturii și compoziției. Modificările proprietăților depind de formarea unuia sau mai multor compuși. soluții, cum ar fi compresia, și modificarea numărului de particule conectate și forma sau compoziția particulelor complexe predominante depind de fragilitatea compușilor care apar. Dacă adăugăm la aceasta posibilitatea încă frecventă, alta decât adăugarea directă, a acțiunii chimice a solventului asupra corpului dizolvat, de exemplu, dubla descompunere a sării cu apă (acum fără îndoială), atunci devine clar că în Mediul soluției trebuie să existe o asociere de particule eterogene între ele care se schimbă chimic[1], se combină și se dezintegrează

1 O astfel de idee a soluțiilor a fost comunicată de mine în Societatea Rusă de Fizică și Chimie (ZhRFKhO, 4, 64, 1886) și, de asemenea, în „Berliner Berichte” (389, 1886).

dat, atunci. formând sisteme, mișcându-se în conformitate, ca soarele cu planetele și sateliții săi, apoi ieșind în evidență din sferele de atracție și mișcându-se ca niște unități asemănătoare cometelor între sisteme, căzând peste ele și alunecând din nou din ele. Difuzia, ca proprietate fundamentală a soluțiilor, exprimând natura și formarea acestora, este înțeleasă în cel mai simplu mod.

Dacă, pe de altă parte, particulele care dau soluția, de exemplu, SO_3 și H_2O, sunt capabile să producă mulți compuși diferiți, atunci complexitatea fenomenelor de dizolvare va deveni complet de înțeles și va fi clar că este în zadarnic să cauți simplitatea care trece prin întreaga scară a dizolvării. Între aceste limite, proprietățile soluției pot fi exprimate printr-o funcție foarte simplă a procentului, dar întrucât în alte limite funcția va fi diferită, deoarece procesele și particulele predominante în interiorul soluției vor fi diferite, va fi în zadar. pentru a căuta o funcție care exprimă întreaga sumă a observatelor. De aceea încercările lui Yura, Thomsen etc. nu sunt aplicabile realității. Soluțiile sunt rupte, dezmembrate
anumiți compuși, dacă se numără printre soluții. Dar la fel cum pentaclorura de fosfor, transformându-se în vapori în sine, se

descompune și, într-o anumită proporție, fără a-și modifica particulele, poate rămâne în mediul particulelor din produsul său de descompunere PCI3, așa pot exista cazuri de formare în mediu a soluțiilor. de așa fel
particule care nu sunt deloc capabile de existență independentă. La fel de posibile sunt astfel de cazuri când în soluții apar numai particule noi de același fel, iar acest caz, care este mai ales probabil cu solubilitate limitată, în viitor
prezentare, probabil ne vom întâlni. Punerea ipotezei solutiilor ipoteză pentru a explica golurile
și strâns legate
ds continuitatea derivatelor - ,
Nu îl consider complet sau adevărat, dar l-am scos
materia este doar în forma în care s-a dezvoltat în imaginația mea cu un studiu pe termen lung şi eventual atent al soluţiilor. În mintea mea, soluțiile nu ies în evidență într-o zonă străină reprezentărilor atomice, ele intră alături de obișnuit

„anumiți compuși din cercul acelor concepte care domină HjJHe în teoria influenței maselor, disocierii și gazelor, și în același timp soluțiile reprezintă pentru mine cel mai general caz de acțiune chimică, determinat de afinități relativ slabe, și deci reprezintă cel mai fertil domeniu pentru succesul în continuare al învățăturilor chimice și sunt demne de dezvoltarea cea mai atentă a detaliilor. Luând unul dintre ei - oud. greutatea, care poate fi măsurată relativ ușor cu precizie, nu mă las purtat de ideea de a elabora o teorie completă a subiectului pe aceasta, ci doresc doar să livrez materialul cel mai atent analizat, care să aducă clarificarea acestuia la o zonă nouă, încă puțin înțeleasă, de cunoștințe chimice. Prin urmare, după o digresiune, mă întorc la subiectul de față al cercetării mele. Dar mai întâi consider că este necesar să subliniez că ipoteza de soluții pe care o propun are o proprietate care nu aparține nici uneia dintre ipotezele care pot lumina înțelegerea subiectului. Unele dintre ipotezele permise, în timp ce explică cunoscutul, făcând chiar posibilă interpolarea sau, în mediul cunoscutului, ghicirea detaliilor, nu permit însă exploatarea în direcția necunoscutului, adică. e. a anticipa cele neobservate sau dincolo de observaţiile existente. Asemenea ipoteze pot fi susținute, dar nu dau încredere convingerii, pentru că în esență se supun faptului, ca și formulele empirice, și nu îl posedă. Verificarea ipotezelor de alt fel este posibilă cu ajutorul tocmai unor astfel de consecințe care nu se află în cercul celor observate, dar, totuși, pot fi observate, iar dacă observațiile confirmă consecința care decurge din ipoteză, aceasta este întărită și tinde să treacă în teorie. Dar, pe de altă parte, ipotezele de acest al doilea fel pot fi rapid distruse de noi observații dacă consecințele lor nu sunt justificate de experiență. Totuși, judecând după multe exemple din istoria științelor exacte, chiar și în acest caz, ipotezele de al doilea fel se dovedesc a fi utile, deoarece stimulează noi tipuri de cercetări, prin care subiectul abordează cea mai deplină înțelegere. Ipoteza propusă aici

şanţ ca anumiţi compuşi în stare de disociere, se referă tocmai la numărul de ipoteze de al doilea fel. Merită să dezvolți această ipoteză până la capătul ei cel mai apropiat și oferă o consecință accesibilă experienței, dar încă necunoscută. Într-adevăr, dacă soluțiile A în B constituie anumiți compuși An, W, Ar Bq etc., în stare de descompunere disociativă, atunci merită să scădeți temperatura, iar acești anumi compuși trebuie să se dovedească a avea anumite proprietăți, ca oricare alții. compuși, de exemplu, sau ei vor cristaliza dintr-un amestec care conține mai mult de A sau mai mult decât un conținut de B, sau dintre acest amestec va rămâne lichid. Deci, dacă compușii H2SO42H2O și H2SO6H20 sunt identificați corect, ei ar trebui fie să cristalizeze la răcire și să fie izolați din soluții mai puternice și mai slabe - într-o formă solidă cristalină, fie impuritățile lor vor fi izolate prin răcire în stare solidă și vor rămâne. lichid. Acum, când mijloacele de realizare a unor temperaturi foarte scăzute sunt deja cunoscute și pot fi încă îmbunătățite, este posibil să supui toate soluțiile la frig intens și, prin rezultatele obținute, să te convingi de adevărul ipotezei de mai sus. Când convingerea mea cu privire la semnificația anumitor compuși în alte soluții este, de asemenea, justificată, așa cum s-a justificat în acidul sulfuric, și când voi avea ocazia să supun soluțiile unui test la rece, atunci voi trece din nou la experimente de acest fel, dar începutul lor trebuie văzut în faptul că în 1868, deja reușisem să arăt formarea unui anumit compus NaCl 4-UN2O din soluții de sare obișnuită.Guthrie după mine (1875) a investigat același subiect și a numit solidele rezultate. criohidrati. El nu a indicat rolul și semnificația lor în mediul soluțiilor și, prin urmare, va trebui să mă îndrept în mod special către acest subiect, pe care îl voi face când voi avea ocazia și când termin analiza informațiilor despre oud. greutățile soluțiilor. În criohidrați se află depozitul de verificare sau infirmare a ipotezei de mai sus.

i ZHRFHO, 1, 9, 1869.

§ 69. Dacă soluțiile trebuie considerate din același punct de vedere ca și compușii definiți obișnuiți, atunci în ei, în primul rând, trebuie căutați compuși și, în general, reacții ale particulelor în rapoarte simple, multiple. Prin urmare, SO3 și H2O ar trebui să dea în primul rând următorii compuși: H2SO4 monohidrat, apoi H4SO5 dihidrat și H6SOG trihidrat pe de o parte, iar pe de altă parte, piroacid H2S2O7 și dipiroacid H2S3O10, deoarece aici rapoartele sunt cele mai simple: 1:1 , 1:2 și 1:3. Cei doi și trihidrati sunt clar vizibili, dar nu există date suficient de complete în direcția piroacizilor. Dacă parabola (VI) s = 18528129 (p - 100) + 3,9 (p - 100)2 ar fi valabilă până la piroacid H2S2O7, atunci ar fi 0°
ar fi la ud. greutate = 20231, deoarece pentru ea p = 110,11 (adică, 100 de părți dau 110,11 părți de monohidrat). Acest ud. greutatea nu conține nimic incredibil, prin urmare hțo la p = 116 $ = 20355 (§ 50), dar întrucât datele din care sunt extrași coeficienții parabolei (VI) sunt încă supuse îndoielii, expunerea lor nu poate fi precisă în cifre.
caracterizat prin ud. determinant raoshi-
respect.
Dihidratul SO32H2O=H4SO5 = SO(HO)4 în greutatea soluțiilor - în funcție de fractura în valoarea reniului (§ 37), deoarece corespunde cu cea mai mare valoare a lui k, de asemenea
după cea mai mică valoare a fracţiei (§ 57) şi, mai mult, conform

S sq
ruptură, dar mică, aproape de o fractură (§§ 65, 67) » dS GA
în mărimea derivatei^. Această caracteristică este suficient de completă pentru a recunoaște numai din ea existența a două soluții în soluții.
hidrat, dar se știe că, în plus, există independent, cristalizând în cel mai excelent mod1 și că multe săruri, de exemplu, $MgSO_4$ și analogii săi, dau compușii stabili corespunzători $RSO_4H_2O = RH_2SO_5$.
1 În timpul preparării sale (§ 43) am obţinut în mod repetat cristale excelent formate, atingând o dimensiune de până la 60 mm, complet transparente şi pure.

Trihidratul $SO_33H_2O = H_6SO_6 = S(OH)_6$ nu este doar de așteptat din punct de vedere chimic, dar diferă în soluții prin cea mai mare compresie la 100 de volume de soluție care apare (§§ 53, 54), cea mai mare dezvoltare a căldurii la 100 volume (§ 60), precum și fenomenul mai real al celei mai mari creșteri a temperaturii atunci când H_2SO_4 este amestecat cu apă (§ 60); corespunde celei mai mari valori-ds derivata în întreg spațiul de la H_2O la H_2SO_4 (§ 63) și o rupere clară în această derivată (§ 65). În plus, acest hidrat se dezvăluie în alte proprietăți, de exemplu, Bourgois (Frem y, Encyclopédie chimique, vol. II) recunoaște existența trihidratului pe baza unui studiu al electrolizei soluțiilor de acid sulfuric.
Este de remarcat faptul că trihidratul, exprimat atât de clar în multe proprietăți ale soluțiilor, dar încă neizolat în stare cristalină, nu apare deloc în unele proprietăți ale soluțiilor, de exemplu, într-o schimbare a definiției.
corp de extensie (§ 37) sau în valoarea p.
s-așa
Același lucru ar trebui spus
despre semihidrat.
• Următoarele două discontinuităţi cele mai apropiate de apă ds derivat stabilit (§ 65) mai puţin ferm decât toate pre
trecerea și, poate, însăși compoziția soluțiilor corespunzătoare acestora, cu un studiu suplimentar al subiectului, va trebui schimbată. Cu toate acestea, trebuie recunoscute două goluri de la H_2O la H_6SO_6, judecând după cursul modificărilor sp. greutate, acum cunoscută. La $H_2SO_46H_2O$, golul existent este destul de semnificativ {§ 67) și corespunde compoziției găsite în săruri sub formă de RSO_46H_2O, dar compoziția $H_2SO_4150H_2O$ nu are reprezentanți.
în anumiți compuși ai acidului sulfuric, deși compoziția sa sau în apropierea acestuia (m de la 100 la 200) ar trebui recunoscută pe „baza nu numai a faptului că, pornind de la apă, derivatul „este mai întâi descendent, apoi ascendent, ci și pentru că: 1) datorită
R
modificarea valorilor -- indică în mod clar o schimbare de direcție - S - 0 USD

este pentru o compoziție apropiată de cea de mai sus; 2) derivata aici atinge un minim relativ a; 3) Determinările termochimice ale lui Thomsen (§ 59) arată în mod direct că formarea unei soluții care conține de la $H_2S0_4100H_20$ la $H_2S0_4200H_20$ eliberează relativ cea mai mică cantitate de căldură. Conform formulei Thomsen, atunci când

$H_2SO_4 99H_2O$ este amestecat cu $100H_2O$, ar trebui eliberate 314 calorii, dar sunt eliberate efectiv doar 174. Mai mult, în soluții slabe de acid sulfuric, Kohlrausch a observat (Wied. Ann., 26, 206, 1885) diferite rapoarte de conductivitate galvanică decât în cele mai puternice.
Și în general, analiza slabă, reprezentând foarte fragmentată particulele dizolvate, în multe privințe, sunt asemănate cu starea separată a substanțelor în stare de gaze sau vapori și, prin urmare, se deosebesc într-un mod extraordinar. Relația lor strânsă cu starea gazoasă a substanțelor a atras de multă vreme atenția asupra lor1 * * și acum, după excelentul studiu al lui Van't Hof „Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous” (Kong. Svenska Vetenskaps Akademiens). Handlingar , 21, No. 17, 1886) a devenit de netăgăduit. Desigur, întrebarea cum și când trecerea de la soluții foarte diluate, într-o stare specială, la soluții obișnuite, rămâne încă de decis, fie treptat, fie cu
care o anumită compoziție, dar pentru a rezolva această problemă sunt necesare definiții noi, eventual precise, pe care intenționez să le fac când am timp liber suficient pentru asta.
În stadiul actual al cunoștințelor, următorii compuși definiți ar trebui recunoscuți printre soluțiile de acid sulfuric:
1) $H_2SO_4 150H_2O$ (p = 3,50) *
2) $H_2SO_4 6H_2O$ (p = 47,57)
3) $H_2SO_4 2H_2O$ (P = 73,13)
UD. greutate
» »
0°
43 = 10250
»=13844
» »»=16655
1 Am exprimat o idee similară în Jurnalul Rusului
Societatea Fizico-Chimică”. Întâlnirea din 2 februarie 1884

4) $H_2S0_4 5H_2O$
5) H2SCH
(p = 84,48)
(p=100)
bate greutate
» »
”=17943
4°
»=185281
conexiuni
şi punctele de intersecţie ale parabolelor, care
Acest lucru sigur
" . ds
alte derivate sunt bătăi intermediare exprimate. greutate. Convingerea că
Răspuns
rupturi de linie dreaptă
Valabilitatea concluziilor bazate pe ipotezele care stau la baza formulelor propuse mai sus se trage din acordul acestora cu datele luate ca inițiale la § 51, după cum se poate observa din comparațiile făcute la §§ 64 și 65.

§ 70. Pentru aplicare practică, prezint o comparație a bătăilor numărate. greutăți cu cele observate de Kolb (§ 43), precum și bătăile calculate. greutăți până la 2 ° / 0, care sunt ușor de comparat cu cele reglementate prevăzute la § 63.

P	Prin KolbConform formuleiDiferențaRBby KolbConform formuleiDiferența
13.2	1.0951.09731–2373.31.6681.6676'+ 4
39.6	1.3101.3136P11'-3673.81.6711.6740-30
47.9	1.3871.3877– 776.84.7081.7110-30
56.0	1.4741.4714+2679.61.7421.7431 f(IV)–I
65.2	1.5751.5727+2383.71.7881.7866+14
71.9	1.6501.6508 pSh) - 884.41.7951.7935+15
72.8	1.6621.6627– 792.21.8461.8460 (V)0
73.1	1.6661.6651+ 91001.8571.8528+48

Ultima coloană prezintă diferența dintre observații și calcul
în bătăi de zece miimi. greutate. Cele mai mari diferențe între calcul și datele lui Kolb corespund parabolei (II). Și întrucât (§ 64) corespunde cel mai bine observațiilor lui Marignac, Ostwald și alții, este evident că motivul diferențelor ar trebui căutat în inexactitatea observațiilor lui Kolb. Mai mult, aceste diferențe ajung la aproximativ 40 ° / aproximativ 36 de zece miimi în magnitudinea bătăilor. greutate, iar acest lucru arată că în tabelul lui Kolb, care se bazează pe observațiile sale și care este acum folosit foarte des

1 Există motive să credem că există următorii compuși: $H_2SO_4SO_3$ 5 = 20231 (?) și apoi SO_3s = 20084 (?).

0o

în practică, există erori care ajung până la 0,4% sau aproape jumătate de procent și, prin urmare, acum este necesar și posibil să oferim un tabel mai fiabil al modificărilor bătăilor pentru antrenament. greutatea soluțiilor de acid sulfuric cu modificarea compoziției sau a conținutului de H_2SO_4 monohidrat. În ceea ce privește aplicabilitatea parabolelor (III), (IV) și (V) la datele lui Kolb, este evident că observațiile lui Kolb sunt puține corecte, dar suma diferențelor pozitive este tot mai mică (z = -| -91) decât suma diferențelor negative (\u003d -152), eroarea medie aritmetică, egală cu + 16 zece miimi, arată că metodele lui Kolb nu sunt foarte perfecte și, prin urmare, unde cel puțin un anumit grad de certitudine în zecimi de procent este necesar, datele acestui studiu nu trebuie utilizate. Deoarece abaterea medie de la cele mai bune observații din parabolele noastre nu depășește + 2 zece miimi, iar această valoare corespunde numai cu
sutimi de procent, apoi zecimi de procent, determinate de formulele noastre, ar trebui considerate ferm stabilite, mai ales că în principalele numere pe care le-am adoptat (§ 51) este imposibil să recunoaștem o eroare medie care depășește sutimi de procent din monohidrat.

gol)

0°

Tabelul atașat dă bătăi. greutăți la ^
prin derivate de 2% corespunzătoare acestora, care pot fi utilizate pentru calcularea valorilor intermediare. La baza calculului au fost cele șase expresii parabolice date în §§ 64 și 65. Deoarece eroarea

medie a datelor de bază sp. greutatea (§ 51) cu greu depășește (de la 0 la 100%) + 5 de
miimi, apoi în concluzia bazată pe parabolele pe care le-am adoptat, nu se poate aștepta în medie o eroare mai mare, de genul ± 3, dar pentru soluțiile slabe care conțin mai puțin de 40%, eroarea probabil nu depășește +1, pentru cele mai puternice, poate ajunge până la + 5 pe alocuri, numărând, după cum am acceptat, bătăile. greutatea apei la 4° = 10.000, dar la aproximativ 100% eroarea probabilă scade din nou și cu greu depășește + 2.
45*'

%   .. °° Sp. ponderi dp%°° sp. ponderi dp%0° Sp. greutate -de dp
0   999976.5401316987A8017476110.2
2   1014671.2421334488.38217691104.8
4   1028772.8441352289.1841789599.4
6   1043373.6461370089.9861808084.4
8   1058174.448.13887100.1881823469.5
IO   1073175.25014089101.7901835854.5
12   1088276.05214294103.3921845239.5
14   1103576.9.5414502104.9941851624.5
16   1118977,75614714106,59618550+ 9,5
18   1134678.55814928108.19818554- 5.5
20   1150379.360Ĭ5146109.710018528— 20.4
22   1166380.16215367111.3
24   1182480.96415591-112.9Acid sulfuric fumant
26   1198681.76615818114.4 lg°°ds
28   1215182,66816049116,0% greutate^edp
30   1231783.47016286117.6100185284-129.0
32   1248484.27216519119.210218802144.6
34   1265385.07416765126.510419106160.2
36   1282485.87617013121.110619442175.8
38   1299686.67817250115.710819810191.4
Nu considerând că este necesar să mă oprim asupra metodei de utilizare a tabelului de mai sus în practică * 1 Mă refer direct la acele valori ale schimbării bătăilor. greutate cu temperatura „pe care trebuie să o știi în practică, dacă bate. greutatea este determinată nu la 0°, ci la o altă temperatură.
Dacă se cunoaşte o soluţie dată sp. greutatea la 0° sau $0 și determinantul de dilatare când temperatura se schimbă de la 0° la Z, atunci se vor cunoaște următoarele: 1) modificarea sp. greutate cu temperatura, adică
, 2) greutatea specifică s la t. Dacă specificatorul extensiei
ds
1 Observ doar că mărimea derivatelor - ^, reprezentând modificarea bătăilor. greutate cu 1%, face posibil acest bpm. greutate pentru a determina conținutul de până la sutimi de procent, dar în sutimi te poți aștepta deja la o eroare împotriva realității chiar și cu cunoașterea absolut exactă a bătăilor; greutate.

este constantă, de la 0° la t și = /c, apoi ~^ = -sQkt și ud. greutatea la t sau s = s0 - sQkt (§ 13). Dar dacă determinantul expansiunii în sine se schimbă cu temperatura conform ecuației k = aLet2, unde k este

determinantul (nu de la 0° la t) la Z, atunci la această temperatură
- .. .), și oud. greutatea la t sau s = s0
« .ds
usor de gasit ud. greutăţile la Z şi derivaţii lor de temperatură pentru toate soluţiile de acid sulfuric.În desenul anexat [vezi. p. 710] arată grafic modificarea valorilor K sau ~ pentru temperaturi de 10 și 90 ° și este dat (și în părți zecimale de greutate specifică, așa cum este exprimat prin și și, adică, luând în considerare apa 4 ° = 10.000) modificarea medie a sp. greutate între 0 și 100° (sub semnul *10000 *°), iar mai jos arată o schimbare treptată a bătăilor. soluții de greutate de la 0 la 100 ° (luând apă la 4 ° = 1) pentru p = 0, 20, 40, 60, 80 și 100% pentru a arăta că pentru orice soluții concentrate, modificarea sp. greutatea este aproape proporțională cu schimbarea tempo-ului
ratura, adică se exprimă în linii aproape drepte.
Pentru aplicarea practică a informațiilor despre bătăi. greutate destul de date directe asupra bătăilor. scale la temperaturi de 0, 10, 20 și 30 °, pentru că cu ele trebuie să folosești hidrometre sau direct bătăi. greutăți pentru aprecierea compoziției. Prin urmare, vă prezint un astfel de tabel, făcând un calcul prin 10%, deoarece bătăi intermediare. greutățile pot fi găsite cu ușurință folosind tabelul din paragraful precedent. Oud. sunt date greutăți (în gol), numărând apa la 4° ca 10.000 și sunt tipărite cu caractere mai mari în coloanele temperaturilor corespunzătoare. În intervalele dintre aceste cifre în rânduri orizontale (linii), acele modificări medii ale bătăilor sunt tipărite cu litere mai mici. greutăți pe Io, care pot fi folosite pentru a calcula bătăile. greutăți la alte temperaturi intermediare (adică, acestea

ds
sunt aproape de ^). În rândurile verticale (coloanele), valorile medii ale modificării bătăilor sunt tipărite cu litere mici. greutate cu o modificare a compoziției cu 1 ° / 0 (sunt aproape de ^ p. În circumstanțe normale,
Bate schimbarea greutatea cu temperatura la diferite conținuturi (p sau % sunt trasate pe abscisă) de acid sulfuric. Ordinatele sunt pro-ds derivate la 10 și 90°, precum și modificări medii ale bătăilor. greutăţi pe Io de la 0 la 100°. În dreapta jos, diferențele de bătăi sunt date direct. greutăți de la 0° la t°.
În cazurile de aplicare a tabelului, când este necesară o precizie de până la ^ ° / 0, se poate mulțumi cu valorile medii indicate ale schimbării bătăilor. greutate după compoziție și temperatură, dar, bineînțeles, în acele cazuri care necesită o precizie deosebită, trebuie să se recurgă la un calcul mai precis. Pentru a o facilita, dau de la 90 la 100 ° / o bătăi. greutate în 2°/0.

Oud. greutate (în gol) (numărând soluțiile specifice greutatea apei la 4 ° acid sulfuric \u003d 10000)

Conținut H2SO* monohidrat	la 0°	la 10°	la 20°	[la] 30'
0%	9998,7	9997,4	9982,6	9957,7
73	70	68	66	

10% 10731- 3,310698- 3,910659 -4,510614
77 75 73 72
20% 11503— 5,611447- 5,811389 -5,9IZZO
81 80 79 78
% 12317- 7,312244- 7,112173 -6,812105
85 85 84 84
40% 13169- 7,613093- 7,613011 -7,112940
89 91 92 91
50% 14089- 8,214007- 8,013927 -7,913848
105 105 104 103
60% 15146- 9,115055- 8,814967 -8,714880
113 din 112 111
70% 16286— 9,916187— 9,816089 —9,615993
119 118 118 117
80% 17476-10,717369— 10,517264 —10,517159
88 88 88 88
900/0 18358-10.818250— 10.718143 —10.518038
47 47 48 48
92% 18452— 10,718345— 10,618239 -10,418135
32 32 33 33
94% 18516-10,718409— 10,518304 —10,218202
17>17 · 18 18
96% 18550— 10,618444-10,518339 —10,118238
4-2 4-2 4-3 +cu
98% 18554-10,518449— 10,418345 —10,118244
—13 —13 —12 —12
100% 18528-10,518423— 10,318320 —10,018220
+137 +135 +134 +132
102% 18802— 10,918693- 10,618587 —10,418483
152 150 149 147
104% 19106-11,318993— 10,918884 —10,818776
168 166 164 163
106% 19442-11.719325— 11.219213 —11.119102

În încheierea capitolului care tratează un exemplu atât de clasic de soluții precum acidul sulfuric, cred că este necesar să remarc că și aici există mult mai multe soluții esențiale.

neajunsuri în datele experimentale și explică imposibilitatea de a intra cu detaliul dorit în unele detalii ale subiectului, în special din partea influenței temperaturii, raportului dintre soluțiile foarte diluate, soluțiile apropiate de cea mai mare compresie și sulfuric fumant. acid. Cu greu voi putea, deși mi-aș dori, să umplu golurile rămase, dar văd cel mai mare interes pentru soluțiile cele mai slabe, pe care le voi prelua dacă voi obține acea libertate a timpului, care îmi lipsește. Lucrării propuse acum, dedic acele treceri pe îndelete ale timpului pe care mi le-au rămas din îndatoririle directe și indirecte. Este imposibil de observat în fragmente de timp. De asemenea, ar fi necesar să luăm în considerare mai îndeaproape problema complicată a areometriei practice, dar nu consider că acum este posibil să o ating în forma în care aș dori să o pun.

martie 1887

Capitolul IV

SOLUȚII DE ALCOOL C2Ш0

§ 71. Deşi, conform planului acestui studiu, soluţiile apoase de substanţe organice se referă la finalul său, dar în acest capitol voi lua în considerare soluţiile de alcool obişnuit, nu numai pentru că această substanţă, după conţinutul său în soluţii, este măsurată exclusiv în practică prin determinarea ritmului. greutate, serveşte ca un subiect de studiu exemplar şi de lungă durată, dar principalul lucru este că pentru nicio altă substanţă nu există date atât de complete, echilibrate şi atent stabilite. Mai mult, alcoolul este mai uşor decât apa şi, prin urmare, reprezintă o nouă zonă de soluţii, peste care este posibilă completarea metodelor de bază de studiere a soluţiilor, pentru ca apoi, ghidându-se după ceea ce s-a învăţat asupra soluţiilor de sare, acid sulfuric şi alcool, putem merge mai departe pe o cale directă în prelucrarea datelor referitoare la multe alte soluţii, subiectul nostru de cercetare. Mai mult decât atât, la începutul studiului, motivul pentru care am făcut o prezentare specială a rezultatelor referitoare la soluţiile alcoolice este pentru mine faptul că în anii 60 eu însumi am dedicat mult timp studiului acestor soluţii şi mi-am prezentat rezultatele în o specială (teza mea de doctorat) eseul „Despre combinaţia alcoolului cu apă” (1865), şi de aceea am un punct de plecare pentru a judeca subiectul şi doresc să completez acum ceea ce în urmă cu 22 de ani fie nu era de dorit. pentru mine să expun, sau încă nu puteam din acelea sau alte motive, sau, în sfârşit, ceea ce îmi era neclar şi necunoscut atunci. În orice caz, cercetarea mea de faţă

ing nu este altceva decât o continuare a primei, iar în două decenii gândurile inspirate de lucrarea anterioară şi evocate nu m-au părăsit şi au continuat să se dezvolte. Gândirea nu a primit încă certitudine, şi încă nu îndrăznesc să spun o judecată definitivă, dar nu îndrăznesc să las deoparte setul de acumulate acumulate, pentru că consider subiectul ca fiind de o importanţă vitală în practică şi teoria subiectului, şi viaţa curge, şi trebuie să vedem clar că într-un timp limitat să am timp să termin tot ceea ce aş vrea să fac eu însumi şi, prin urmare, ar trebui să eliberăm neterminatul pentru a facilita calea celorlalţi pentru a realiza - prin cunoaşterea adevărului natural - acele adevăruri care fac posibilă posesia obiectului şi desenarea necunoscutului la fel de clar ca familiarul, aşteptat, ca prezentul . Părerile mele, care nu au fost încă stabilite, nu sunt altceva decât ipoteze şi nu numai pentru ele este de dorit să am timp să spun cele nespuse, ci pentru a transmite materialul pe care l-am adunat pt. multă vreme, iar pentru a extrage din ea, dacă se poate, adevărul neîndoielnic.
Istoria subiectului este expusă în lucrarea mea, şi pot afirma direct rezultatele obţinute înainte de cercetarea mea, apoi de unul singur, apoi pe cele mai recente, pentru a trece apoi la concluziile care mi se par acum posibile.
Trebuie să începem, desigur, cu lucrările lui Gilpin din 1792, pentru că nu există altele mai complete decât acestea până în prezent. Dovezi directe ale experienţei (Phil. Trans., 82, 1792, articolul lui Blagden, retipărit în vol. 99, pp. 263, 1809, iar în lucrarea mea „The Combination of Alcohol with Water”, pp. 11 şi 12) Ip. 26-28 prezent, ed.] Am enumerat, în primul rând, corectarea ritmului. greutate pentru cântărirea în aer, în al doilea rând, referindu-se la apa la cea mai mare densitate, şi anume, numărarea apei la 4 ° \u003d 10000, în al treilea rând, luând compoziţia alcoolului Gilpin original ca conţine

89,10% alcool anhidru 1 și, în al patrulea rând, calculând schimbarea temperaturii bate. greutăți conform formulei St = % At C - Bt?, deoarece o astfel de formulă parabolică s-a dovedit a fi suficientă pentru exprimarea

1 Conform Tralles 89.20, conform Gay-Lussac 89.14, conform Fones 89.15, conform Baumhauer 89.11, conform definițiilor mele (1. p.) 89.06.

Cantitate în greutate Alcool anhidru în 100 părți în greutateUd. greutatea alcoolului de apă, după Gilpin (1792), în vid, apă 4° = 10000

sp. greutate la t în vid, numărând apa la 4° = 10000 = So + Aí H-VG

alcool apă 4°10° 4°20° 4°30° 4°

100 0r \u003d 89.108374.68291.88206.28118.08374.6 - 8.14g - 0.014g2
100 584.868484.28401.88316.08228.08484.2 - 8.15 / - 0.013g2
100 1081.008580.2 .8497.98412.78324.68580.2— 8.10/ — 0.014/2
100 1577.488666.58583.88498.58411.18666.5— 8.16g —0.011/2
100 2074.258742.78661.18576.88489.68742.7— 8.02/ — 0.014/2
100 3068.548876.38796.18713.28626.78796.1— 7.87g —0.015/2
100 4063.648989.58910.38827.98742.68989.5— 7.78/ —0.015/2
100 5059.409086.39008.78927.28843.39086.3— 7.60g —0.017/2
100 6055.699168.79092.29012.18929.09168.7— 7.48/ —0.017/2
100 7052.419240.19164.69086.09003.89240.1— 7.39/ —0.016/2
100 8049.509302.99228.09150.69069.89302.9— 7.35g —0.014/2
100 9046.899358.09283.09207.7,9128.29358.0—7.27g—0.013/2
100 10044.559406.19333.89258.79180.29406.1_ 7.08g - 0.015/2
90 10042.209451.69381.59308.09231.29451.6—6.84 g—0.017/2
80 10039.609501.49433.19361.79286.79501.4—6.67 g—0.016/2
70 10036.699552.49487.49418.99346.19552.3 - 6.30g - 0.019/2
60 10033.419605.99544.99480.49411.59605.9 - 5.88/ - 0.020/2
50 10029.709657.69604.09545.09481.19657.3—5.10g—0.026/2
40 10025.469706.69662.19611.59554.99706.7— 4.15/— 0.030/2
30 10020.569751.39719.59679.79632.19751.3 - 2.78g - 0.040g2
20 10014.859800.49782.99754.39715.89800.4 - 1.23g - 0.053g2
15 10011.629831.49820.29796-89763.39831.4 - 0.57 g - 0.057/2
10 1008.109871.19865.39846.29817.19871.2+ 0.01 g -0.061/2
5 1004.249924.49922.29906.59880.19924.4+ 0.40g - 0.063/2
0 10009998.59997.39982.19956.99998.8 + 0.56g - 0.067/2

bate greutăți cu o precizie de cel puțin ±2 și o astfel de eroare, desigur, ar trebui bănuită în datele lui Gilpin. Este evident că această ultimă informaţie dă direct determinantul extensiei A, deoarece uQdt ÒQ ÒQ

măsuri, pentru amestecarea a 100 de părți de alcool original cu 40 de părți de apă, adică pentru o soluție care conține 63,64 ° / 0 alcool anhidru (pretutindeni, desigur, în greutate) £¿ \u003d 8989,5 - 7,78g - 0,015g2 și, prin urmare 10000A: = 8,5 0,033g. Aplicabilitatea formulelor este limitată de pre-

temperatură de la 0 la 30 ° și, prin urmare, posibilitatea menționată mai sus ca o limită de temperatură atât de îngustă să exprime modificarea k ca dependență liniară de r a fost justificată aici (§ 38). '/ = 0'0-| -Bt2. Coeficientul B se dovedește a fi ușor variabil pentru soluții puternice, dar afectează semnificativ sp. greutate. Pentru comoditatea comparațiilor și a concluziilor, toate celelalte studii, în care este dată modificarea bătăilor. greutățile cu temperatura sunt reduse la aceeași formă.

§ 72. Deși Gay-Lussac nu și-a publicat adevăratele observații referitoare la amestecarea alcoolului cu apă, iar acestea sunt cunoscute doar din tabelele sale atribuite pentru practică, nu există nicio îndoială că a făcut observații directe la 15°, bătăi atribuite. greutate la apă la 15 °, nu a făcut o corecție la cântărire în aer, iar datele publicate de colegul său Collardo în „Comptes rendus” (53, 925, 1861) i-au servit drept rezultat. Oud. greutatea originalului (1OO ° / o) Gay-Lussac alcool, 15 °
egal cu -y^- 0,7947, judecând după cercetările mele (Combinarea alcoolului cu apă, 1865), conține 99,8 ° / 0 alcool. Gay-Lussac dă procentul de volum v, iar dacă alcoolul lui 100% ar fi anhidru, atunci procentul de volum v ar corespunde greutății, V. 0,7947 ,
procentul p \u003d-----2---, GDθ "este densitatea acestei soluții
15°
cu jyo, dar deoarece 100% Gay-Lussac conține doar 99,8°/0 anhidru, numărul precedent trebuie

înmulțiți cu 0,998 pentru a obține procentul real de alcool anhidru; p = p' 0,998. Acesta este tabelul atașat. Oud. sunt date greutățile S, considerând greutatea apei la 4 ° ca 10.000

V	d 15°Rya 15°(P')Vd 15°PS 4°(p')
6	0,99164,809908(4,81)630,907355,089066(55,19)
13	0,983310,499825(10,51)680,895660,228950(60,34)
18	0,978214,599774(14,62)720,885764,488851(64,61)
25	0,971120,429703(20,46)770,872669,998720(70,13)
30	0,965724,649649(24,69)810,861774,568611(74,71)
36	0,958129,809573(29,86)850,850279,298497(79,45)
42	0,949135,179483(35,17)900,834685,538341(85,70)
47	0,940439,649397(39,72)930,824289,498237(89,67)
53	0,928945,259282(45,34)970,808695,148082(95,33)
58	0.918550.089178(50.18)1000.794799.807943(100 o/o)

În comparația finală (§ 78), am luat nu adevăratul, probabil (p), ci acele procente care decurg direct din datele lui Gay-Lussac și, prin urmare, toate bătăile lui. greutăți ceva mai adevărate care pot fi derivate din definițiile sale. Așa am făcut și în alte investigații, ca să nu dau prioritate propriilor investigații, prin care aflăm adevăratul conținut al acelui alcool anhidru, pe care trebuie să-l recunoaștem acum. Cu toate acestea, în aceste cazuri, am considerat imposibil să introduc bpm în media totală probabilă. greutatea celor mai puternice soluții, ca evident deja incorecte. Astfel, datele lui Gay-Lussac sunt preluate doar până la 90°/o (cele lui Baumhauer până la 95°/0). Desigur, o astfel de tehnică este posibilă numai în acele cazuri, ca și în cazul Gay-Lussac și Baumhauer, când alcoolul anhidru al cercetătorului este aproape de realitate și erorile introduse în conținut cad în erori care sunt încă posibile în definițiile de bate. greutate. Dacă diferența medie dintre p și p' este egală cu 0,1°/0, atunci modificarea medie a greutății specifice corespunzătoare acestui conținut nu este mai mare de 2 zecimii, iar o astfel de eroare este de așteptat în sp. greutatea este posibilă chiar și pentru un astfel de cercetător de primă clasă precum Gay-Lussac, mai ales cu masa de definiții necesare.

Din studiile ulterioare ale aceluiași subiect trebuie să se țină seama de excelentele și completele studii ale lui Fones (Phil. Trans., lr 25, 1847) și Drinkwater (Phil. Mag., 32, 125, 1848), mai ales că aveau la îndemână fără îndoială alcool anhidru. Datele acestor oameni de știință pentru densitățile d se referă la 60 ° F și la apă de aceeași temperatură, nu sunt corectate pentru cântărirea în aer și, prin urmare, le prezentăm acum într-o formă necorectată, iar în rezumat (§ 78) vom prezenta corect, referitor la și gol. Datele lui Fones sunt:

p = 0 d = 10000r = 52d = 9135
29965549090 _
4 9930569047
6 9898589001
8 9869608956
10 9841628908
12 9815648863
14 9789668816
16 9766688769
18 9741708721
20 9716728672
22 9691748625
24 9665768581
26 9638788533
28 9609808483
30 9578828434
32 9544848382
34 9511868331
36 9470888279
38 9434908228
40 9396928172
42 9356948118
44 9314968061
46 9270988001
48 92281007938
50 9184

Date despre apa potabilă:

p = 0 d = 10000,0P= 4d = 9928,3P = 9 d= 9852,7
0.5 9990.559912.1109838.9
1 9981.369896.3499203.6
29962.979881.349.59193.0 _
3 9945.489866.81007938.1 1

În 1860, Baumhauer și Van Morzel au produs un vast studiu (Mémoire sur iadensité, la dilatation etc. de l'alcool
' 4°'
(compuși de alcool cu apă,
et des melanges d'alcool et d'eau. Amsterdam 1860), din care consider necesar să iau doar informații despre media a două serii de observații de bătăi. greutățile (în vid) ale soluțiilor fără date de expansiune p. 26) [p. 51 nast, ed.]:

= 100 5'-^- = 7941,1p = 39,23 S -43-= 9401,8
93.75 8123.634.489491.9
87.66 8287.329.869571.2
81.73 8439.625.279638.3

76.06   8577.920.869695.4
70.32   8712.116.499748.2
64.83   8842.812.259800.6
59,47   8965,8-8,079856,4
54.24   9085.23.999919.3
49.11   9199.509997.3
44,12   9306,1

Dau peste corecția pentru alcool anhidru, marșând masa la 0,9986: concluzie de adaos
datele lui Baumhauer prin introducerea înmulțirii tuturor p pre-
din
exact,
A
150   15°
p \u003d 95   S 40 -8085P \u003d 75 £ -45 - \u003d 8601
90   8222708717
85   8353658838
80   8479608952

1 Și anume, de la 7938,36 la 7937,98.

P \u003d 55   15 ° $ 40 \u003d 9066 P \u003d 25o 15 ° S 4 ° \u003d 9641

50	917820	9706
45	928715	9766
40	938610	9830
35	94815	9902
30	95680	9991

În codul de   date (§ 78), ponderile specifice corespunzătoare
acele procente   pe care cercetătorul însuși le dă, dar numai până la

95°/0 deoarece b.p. greutatea alcoolului anhidru este acum fără îndoială de 15°
nu mai poate fi recunoscut ca având acel ud. greutate (^-=7941), care a fost obținută de Baumhauer.

§ 73. Din investigațiile mele descrise în lucrarea sus-menționată din 1865, le iau pe toate cele care se referă la soluții care conțin mai mult de 30 °/aproximativ alcool anhidru și la limite de temperatură nu mai puțin de la 0 la 30 °. Doar în câteva cazuri (Combinarea alcoolului cu apă, p. 86) [p. 160 prezent, ed.] Am dat în raportul meu date pentru temperaturi sub 0°, dar pentru majoritatea soluțiilor le am (cum se menționează la p. 4) [p. 11 prezent, ed.] date pentru temperaturi în jur de -5° și -15°. Nu le-am făcut publicitate atunci, pentru că, în primul rând, nu am făcut aceste observații în toate cazurile și, în al doilea rând, am considerat că gradul de acuratețe al acestor date este mai mic decât de la 0 la - (-30 °. Acum am a acceptat aceste observații, ceea ce este indicat sub forma limitei de aplicabilitate a formulelor derivate (prima coloană), deoarece testul a arătat, ca și în Gilpin (§ 71), că ponderile specifice sunt exprimate destul de exact prin egalitate.
S¿ - SQ - La - Bi2,
apoi am enumerat toate datele mele în acest sens și în anexa - (0 ° \
bate greutatea la - Ì, A și B, limitele de temperatură la care se aplică aceste constante și procentul de alcool. Pentru a judeca

satisfacția unor astfel de formule, voi lua două exemple. Pentru anhidru

alcool (Combinarea alcoolului cu apa, p. 80) [p. 150 nast, ed.]
S¿ = 8062,5-8,34g-0,003g2:
-15°0°+15°30°
Dupa experienta 8187.38062.57936.77809.6
Conform formulei 8186.98062.57936.77809.6
Pentru alcool care conține 42,003% St anhidru = 9456,3 - L80g -0,018 g2:
Experiență 9553.7945Ô.39349.89236.0
Conform formulei 9554.39456.39350.39236.1
Diferența dintre calcul și realitate nu depășește nicăieri ±1,8, iar pentru temperaturi de la 0 la 20° este de obicei mai mică de ±0,5 și, prin urmare, formulele exprimă validitatea observațiilor și pot fi folosite ca date de observație directă, în care pentru temperaturi de 0 și 15° este aproape oriunde eroarea depășește ±1,5, iar pentru cele mai scăzute și mai ridicate temperaturi probabil nu depășește ±3,0 nicăieri. Consider că eroarea medie probabilă a determinărilor mele la 0 și 15 ° este ± 1, iar pentru restul temperaturii
rata ±2.

% anhidru temperatura	_ alcoolului p	greutate la t, referitor la apă 4° (= 10000), în vid, „Combinarea alcoolului cu apă” (p.) definită de Mendeleev [p. Nast, ed.]
35,01	0°+30°	9578,2 - 5,911 - 0,022r2(105) [191]
40,001	-14+ 30	9493,4 - 5,62: - 0,018r2(83-787) [156-163]
42,00	-16+ 32	9456,4 -6,80g -0,018g2(86-87) [160-163]
45,00 2	-14+ 30	9397,7 - 7,14g - 0,014g2(83.84.87)[156-158.163]
50,30	-16+ 38	9287,7-7,41g -0,016g2(87) [163]
53,90	0+30	9209,5 -7,60g -0,012g2(87) [163]
54,64	-12+ 30	9192,9 -7,63g -0,011g2(104) [190]

1 Când alcoolii studiati au avut o concentrație apropiată, atunci eu
a interpolat datele la o concentrație intermediară. Astfel, datele pentru 40% sunt obținute din observații (p. 83) [p. 156 prezent, ed.] pentru 39,890 și 40,137%.
2 Deși de la 45 la 50,3% am date pentru încă patru concentrații (p. 84) [p. 157-159 prezent, ed.], dar nu au existat definiții pentru ele la -15 °, și nu introduc nimic nou pentru derivare, și de aceea nu le dau aici, ca multe alte date ale mele.

% alcool anhidru p	Temperaturi limită	Spec. greutate la t, referitor la apă 4°(10000), în vid, conform definiției lui Mendeleev „Combinarea alcoolului cu apă” (p.) [p. Nast, ed.]
59,73	0+30	9080,4 -- 7,95*- 0,006g2(103)[189]
64,90	-15+ 30	8961,7 - 7,96 g - 0,009 g2(103)[189]
69,87	0+ 30	8844,9 -- 7,95 g - 0,012 g2(103) [188]
74,93	0+ 30	8726,1 -- 8,09 g - 0,011 g2(102) [187]
80,12	-12+ 30	8600,5 - 8,06 g - 0,015 g2(101) [186]
85,00	-16+ 36	8478,8 -- 8,07 g - 0,015 g2(98)[181]

90,00 0+ 308349,7 -- 8,14 g- 0,014 g2(98)[180]
95,01 - 15+308211,5-- 8,13*- 0,017g2(97)[180]
99,04 0+298092,3 -- 8,34 g- 0,003 g2(97)[179]
100,00 -16+308062,5 -- 8,34 g - 0,003 g2(80) [150]
Acest tabel nu exprimă NUMAI totalitatea definițiilor mele.
leniya, dar oferă și o oportunitate relativ ușoară prin interpolare în părți de a găsi ud. greutatea și temperatura acestora se modifică la anumite procente de alcool anhidru. După interpolare, am ajustat coeficienții A și B = - At - Bt2), dar ud. greutate 50 rămasă neajustată
bai:
= 35% 40 St = 9578.4 - 5.90g - 0.022g2 9493.4 - 6.58g - 0.018g2S - 5
GBP - = 9485.0 9390.7
45 9397,7 - 7,12 g - 0,016 g29287,3
50 9294,1 - 7,43 g - 0,013 g29179,7
55 9185,0- 7,66g -0,011g29067,6
60 9074,3 - 7,94 g - 0,009 g28953,2
65 8959,4 - 7,96 g - O.OOEgg8838,0
70 8841,8 - 7,97g -0,011g28719,8
75 8724,4 - 8,01 g - 0,014 g28601,1
80 8603,5 - 8,05 g - 0,015 g28479,4
85 8478,8 - 8,07 g - 0,016 g28354,2
90 8349,7 - 8,12 g - 0,014 g28224,8
95 8211,8 -8,15g -0,011g28087,1
100 8062,5 - 8,34 g - 0,005 g27936,3
Ultima coloană arată bătăile. ponderi la 15° * 1 pentru a servi ca un rezumat al informațiilor generale despre modificarea în S cu /?,
15°
1 Comparând această concluzie pentru cu cea care a fost făcută în 1865 (Combinarea alcoolului cu apă, p. 108) [p. 198 Nast, ed.], este clar că diferențele

deoarece majoritatea datelor sunt centrate în jurul 15°. Voi trece la acest set de observații, raportând cele mai recente informații referitoare la soluțiile alcoolice.
Din datele pentru alcooli care conțin mai puțin de 35°/0, am (Combinarea alcoolului cu apă, 105) [p. 191-192 prezent, ed.] numai observaţii fragmentare, pentru 29,897, 24,973 şi 10,035°/o circa 15°. Pe baza datelor lui Gilpin despre schimbarea bătăilor. greutate din temperatură și din modificări ale conținutului de alcool, aceste date sunt date la tempera-150
tip-ξó" și la procente întregi mari (p. 108) [p. 198 prezent, ed.], iar pentru cod iau două date:
p = 30% = 9570,2 și /> = 25% 5^ = 9644,5.
§ 74. În 1866, în rapoartele Academiei bavareze (Sitzber. bayer. Akad., 2, 327, 1866), studiul amplu al lui Recknagel se referea la extinderea a opt soluţii alcoolice ale unui anumit ud. greutate, într-o gamă largă de temperaturi, și anume de la -40 la - | -460. Rezultatul este exprimat de autor însuși sub formă de egalități care arată modificarea volumelor. Temperaturile din aceste egalități sunt luate în funcție de un termometru de aer, dar autorul a indicat în mod specific metoda de conversie la citirile unui termometru cu mercur, 1 și, prin urmare, facem apoi această traducere, deoarece toate celelalte studii sunt

legate de temperaturile folosind un termometru cu mercur. termometru. Recknagel însuși a determinat eroarea medie a datelor sale să fie de ±1,28" dacă volumul la 0° = 10.000, așa cum am presupus. Eroare probabilă + 0,84. Prin urmare, doar zece miimi din volum și bătăi. sunt limitate la astfel de valori care nu sunt doar în limitele erorilor posibile în experiment, ci chiar și pentru majoritatea numerelor în limitele erorilor inevitabile ale oricărui calcul.

1 Pentru a merge la citirile unui termometru cu mercur, trebuie făcută următoarea corecție în volume:

t de la -25 la -15 °, la sp. greutate de la 0,8 la 0,96 volum nonpaBKà +1

» +10 »+20»» »»0,8 »0,97»»-1

» +30 »+40»» »»0,95 »0,98»»—1

» +30 »+40»» »»0,8 »0,95»»—2

46*

greutățile pot fi considerate ferm stabilite. În consecință, eroarea de aici este aproximativ aceeași ca în definițiile Fones, Drinkwater și în definițiile mele ale bătăilor, greutatea. Recknagel nu a determinat compoziția alcoolilor săi, ci a dat oud. greutățile lor la (în spațiul gol), ceea ce face posibilă stabilirea compoziției cu un grad suficient de acuratețe. r>0, sau volum la 0°, am luat = 10000:

4°

1) 0,8098

2) 0,8527

3) 0,8762

4) 0,9061

5) 0,9099

6) 0,9440

7) 0,9603

8) 0,9710

i g>/ = g>0 +10,33g + 0,0145g2 (de la -38 la +27°), (= Vy + yu.12g + 0,0220g2 (de la +27 la +46°);

p< = p0+ 9,71g + 0,0177g2 (de la -38 la 0°),

= g>0+ 9,71g + 0,0177g2 + 0,0000825g3 (de la 0 la +46°); ^ = υ0+ 9,28g + 0,0187g2 (de la -38 la 0°),

= g>0+ 9,28g + 0,0192g2 + 0,0000430g3 (de la 0 la +46°); г>г = г>0+ 8,65г + 0,0183г2 (de la -38 la 0°),

= GO+ 8,65g + 0,0183g2 + 0,0000500g3 (de la 0 la +46°); ^=g>0+ 8,54g + 0,0180g2 (de la -38 la 0°),

= GO+ 8,54g + 0,0200g2 + 0,0000360g3 (de la 0 la +46°); vt = v0 + 7,45g + 0,0168g2 -¡- 0,0000400g3 (de la -38 la 46°'),

= r>0+ 7.45r + o.9185r2 + 0.0000730r3 (de la 0 la +39°); ^=r>0 + 6,24r + 0,0218r2 + 0,0000424r3 (de la -38 la +46°); vt = r>0 + 3,85r + 0,0297r2-¡-0,0001250r3 (de la -23 la -¡-18°),

= r0 + 2,93r + 0,1079r2 - 0,00118r3 (de la +18 la +39°).

Pentru a face aceste date comparabile cu altele, am făcut următoarele. Pentru fiecare soluție s-au calculat 15°

tabelul precedent: 1) bate. greutatea la pentru a afla din acesta conținutul de alcool anhidru, ghidat de definiții bine stabilite; 2) volume la -30, -10, +10 și + 30°, iar acestea sunt corectate conform instrucțiunilor autorului pentru reducerea la un termometru cu mercur; 3) pe baza acestor date și S, s-au calculat bătăile. greutăți la patru temperaturi indicate

excursii, luând bătăi. greutatea apei la 4°=10.000, iar 4) conform acestor bătăi. greutățile au găsit coeficienții A și δ în formula St = % - At - Bt2, și s-a luat ud. greutate 50 la 0°, aceeași dată de Recknagel. Așa este alcătuit, evident, tabelul de mai jos, care poate servi nu pentru găsirea relației dintre compoziție și densitate, ci doar pentru găsirea modificărilor de temperatură în sp. greutăți exprimate în A și B. Pentru a arăta gradul de aplicabilitate în cazul unui astfel de calcul, iau ambii alcooli extremi studiati și deasupra lor voi arăta în detaliu întregul calcul.
Conform tabelului anterior, găsim (r? 0 \u003d 10.000):
s-θί 4°   +15°-30°-10°+10°+30°
8098 v = 10158.29703.19898.210104.810323.4
9710 10064.29907.9 19965.310041.610153.1
După ajustarea la un termometru cu mercur:
8098 v = 10157970498981010410321
9710 10064990899651004110152
Prin urmare, ud. greutate la temperaturi specificate:
8098 5* = 79738345818180157846
9710 96489800974496709565
Prima bataie. greutatea corespunde conținutului de alcool anhidru de 98,83% și, deoarece expansiunea se modifică puțin cu compoziția, este suficient să se ia p = 98,8%. Iar al doilea alcool, conform totalității datelor cunoscute, conține 24,6% alcool anhidru în greutate.
Oud. Exprimăm aceste ponderi după cum urmează:
1)   p = 98,8%ó*/= 8098 - 8,31í - 0,003í2
8)   24,6=9710 -3,81H -0,031H2
1 Deși pentru acest (unul) alcool observațiile lui Recknagel merg doar până la -23°, totuși, atunci când explorăm formula sa, noi, desigur, nu facem o eroare dacă aplicăm apoi rezultatul până la -15°.

Pentru a verifica suficiența acestor formule, găsim din ele
UD. greutate: p -30°—10°+10°+30°
98,8%   5 = 8344,68180,88014,67846,0
24.6 9796.49745.09668.89567.8
Diferența dintre aceste numere față de cele calculate de Runknagel în general
foarte mic, la temperaturi apropiate de obișnuit, este în limita posibilelor erori, iar pentru soluțiile care conțin mai mult de 40%, dispare aproape complet. În același mod găsim:
2)   83,2% S¿ = 8527 - 8,235g - 0,0078 * 2
3)   73,5= 8762 - 8,066* -0,1089*2
4)   60,5= 9061 - 7,785* -0,0095*2
5)   58,8= 9099 - 7,730* -0,0100*2
6)   42,8= 9440 - 7,035* - 0,0112*2
7)   33,6= 9603 - 5,985* -0,0172*2
Din aceste date, prin interpolare și diminuați următoarele valori ale coeficienților A
reglarea se găsește în formula St =
= SQ-At-Bt2.
R   AvRAVRAVRAV

25%   4.050.03045%7.210.01165%7.920.00985%8.250.007
30   5.420.022507.470.010708.000.009908.300.006
35   6.200.016557.650.010758.090.008958.310.004
40   6.800.012607.790.010808.180.0081008.320.002
La
avea
De
posibilități pline
material
comparabil
date, eu aici în același tabel dau prin interpolare și reglare coeficienții L și B găsiți conform lui Gilpin (§ 71):

R	AvRAvRAVRAv
0%	-0.560.06725%4.110.03150%7.380.01575%8.030.014
5	-0.310.064305.200.024557.440,016808.090.013
10	+0.290.059356.090.019607.600.016858.120.012
15	1.000.052406.660.016657.790.016908.150.011
20	2.680.042457.110.014707.920.015

Comparând coeficienții A, determinați din datele lui Rechnagel, Gilpin și ale mele, observăm o proximitate foarte apropiată, mai ales aproximativ 30, 50 și 70%. Acele mici diferențe care există pentru 60 și 90% nu joacă un rol mare. Există mult mai multe diferențe în valorile lui B. Dar, deoarece Gilpin și cu mine avem o limită de temperatură mai îngustă decât Recknagel, datele acestuia din urmă în raport cu B trebuie să li se acorde mai multă pondere, așa cum fac eu în rezumatul datelor despre expansiune. Acum observ că diferențele de expansiune care există între concluziile din datele celor trei observatori indicați sunt în general nesemnificative ca mărime, în special pentru temperaturile obișnuite, după cum se poate observa din următoarea comparație, unde valorile lui AZ-| -Z?Z2 sunt date pentru 20 ° și pentru acele procente de alcool care sunt în studiile tuturor celor trei observatori:
Gilpin 1792
Mendeleev 1865
Recknagl 1866
35%
129
127
130
50% 600/o
154   158
154   162
153   160
158
160
70%
164
164
164
80%
167
167
167

90%
167
168
168
P =
Valorile date arată câte bătăi de zece miimi. greutatea la 20° diferă de bătăi. greutate la 0°. În consecință, toate diferențele existente în indicațiile de expansiune sunt limitate la valori care se încadrează în limitele erorilor de observare sp. cântare. Prin urmare, putem presupune că informațiile despre expansiunea soluțiilor de alcool au fost stabilite acum cu suficientă acuratețe, ceea ce încă lipsește pentru alte soluții.
§ 75. Dupre şi Page în 1869, publicând (Phil. Trans, 159) studiile lor despre proprietăţile soluţiilor alcoolice1, au dat şi un tabel al modificărilor greutăţii specifice (în gol) legate de apa la cea mai mare densitate. Primele patru coloane conțin datele directe ale autorilor, iar ultimele două conțin concluzia, 15° ds
realizat de mine si anume: ud. greutate la și de asemenea la 15°.
1 O serie de proprietăți observate de Dupre și P'jm sunt exprimate în tabelul anexat, la luarea în considerare a concluziilor de la care acum nu consider posibil să plec:

Aceste constatări facilitează compararea lui Dupre și
15°
Pagina cu alții. Deci, de exemplu, în cantitatea de bătăi. greutate, puteți vedea un mare acord cu definițiile mele (§ 73).

% alcool în greutate	greutate greutate în gol la sp. greutate la 15° 4° Modificare ,ds sp. greutate la 15°
	10° 4°15,5° 4°20° 4°
10	9839.69829.89818.99830.8–2.07
20	9726.19705.49686.69707.4–3.95
30	9599.59566.69539.29569.6-6.03
40	9425.39385.49352.09389.1–7.33
45	9326.29284.69249.69288.4-7.66
50	9218.59174.59139.09178.5–7.95
59.77	8999.48954.58917.98958.6 i-8.15
69.70	8769.58721.98684.48726.2-8.51
79.81	8527.18479.78441.08484.0–8.61
89.89	8271.28224.08185.18228.3–8.61
100	7979.27931.77893.27936.0-8.60

P	Capacitate termică Unități de căldură degajată la 1000 g de soluție Punct de fierbere la 744 mm Înălțime într-un tub capilar Compresibilitate la presiunea atmosferică [B0]
0	1,0000—99,40°10000,00004774
10	1.0358533790.98691.74351
20	1.0436879186.50564.33911
30	1.0260959684.01481.93902
40	0.9680897382.52453.04347
45	0,9419776281,99437,44608
50	0.9063711781.33429.34878
60	0.8433545280.47423.0564
70	0.7844376479.61417.6617
80	0.7169249578.84412.9696
90	0.6576154078.01405.4796

100 0,6043—77,89392,19349
la i= 13-60°16-18° 16°9-11°
Compresibilitatea pentru 59,77, 69,70, 79,81, 89,89% este tradusă de mine prin interpolare la 60, 70, 80 și 90%.
1 În compilarea (§ 78) a datelor, aceasta și următoarele trei numere sunt reduse la procente întregi (la 60, 70, 80 și 90%) pe baza setului de date ds
0dp-

ds
Derivatul la 15° este, de asemenea, destul de apropiat de cel găsit din datele altor cercetători. De exemplu, pentru 50% de către gil-ds pinu = 7,83, după Mendeleev 7,81, după Rechnagel 7,77, după Dupre și Pagina 7,95; pentru 80°/o Gilpin 8,48, Mendeleev 8,50, Recna gel 8,42, Dupre și Pagina 8,61. Cu toate acestea, în toate cazurile, ca aici, Dupre și Page au obținut numere pentru derivată care sunt puțin mai mari decât cele ale altor cercetători, ceea ce, după toate probabilitățile, depinde de faptul că la determinarea ud. greutate la diferite temperaturi sau în termometru, sau în coeficienții de expansiune ai vaselor a existat o eroare constantă,
§ 76. Rosetti, în timp ce investighează soluţiile slabe, în raport cu temperatura de cea mai mare densitate a acestora tm (şi începutul formării cristalelor de gheaţă), a făcut în 1870 definiţii pentru soluţiile de alcool. El a descoperit că, cu un conținut de până la 2% (în greutate) de alcool, temperatura de cea mai mare densitate se modifică foarte puțin, adică rămâne aproape aceeași cu cea a apei, iar cu un conținut mai mare de alcool, crește rapid. :
p= 0,955 5,85 7,809,7514,625%
tm = +4,15° 3,17° +1,82° -0,19° -8,43°
Această dependență poate fi, conform concluziei autorului, exprimată prin ecuație Arată că aproximativ 2% (atunci tm = 4±4,4°) se atinge cea mai mare creștere a temperaturii tmì și apoi scade rapid. Conform egalității Rosetti, rezultă că la 5% tm = 4-3,70°, la 10% ¿m = -0̃,53°, la 15% tm = -10,10°. Putem folosi aceste numere în scopul nostru în sensul că, exprimând St = SQ - At - Bt2, trebuie să avem în mod evident egalitatea pentru tm: A = -2Btm. Prin urmare, la 5% A = -7A0B, la 10% A = 4-1 * 065, la 15% A = 4-20,25. Din datele lui Gilpin (§ 71) am dedus (§ 74) mărimile A și B, iar din această concluzie la 5% A = -4,845, la 10% A = 4-4,925, la 15% A = 4-19,235. Dacă identitățile sunt relative

Dacă nu există rezultate, atunci apropierea este evidentă și confirmă în mare măsură validitatea concluziei trase mai sus din definițiile lui Gilpin. Este suficient să subliniem că pentru 15% am derivat, după Gilpin, S3 = SQ - 1,003 - 0,052r2; și deci cea mai mare densitate a unei soluții de 15% va fi atinsă la tmì determinată din ecuația: 0= 1,00 - 0,104Zm, de unde tm = -9,62°, iar după formula Rosetti tm = -10,10°. Diferența de 0,5° este cu atât mai puțin importantă pentru că și pentru apă, Rosetti ia, în loc de tm general acceptat = -4,0°, o temperatură de 4,12°. Pentru 5%, conform derivației de la Gilpin, tm este -2,4°, după Rosetti * -4,8°. Aici diferența este mai semnificativă, dar nu îndrăznesc să corectez datele lui Gilpin cu privire la concluzia lui Rosetti, ci vreau doar să subliniez tipul de

noi cercetări precise care ar trebui să clarifice mai târziu acest aspect al subiectului. De asemenea, observ că, judecând după datele lui Recknagel, pentru 25% temperatura cu cea mai mare densitate ar trebui să se situeze în jur de -67,5°, adică sub limita de temperatură a observațiilor sale și, judecând după datele lui Rosetti, la °) coincide cu temperatura. la care începe să se formeze gheața. Acesta din urmă, la prima adăugare de alcool la 10%, ca și în alte cazuri, scade proporțional cu conținutul cantitativ de alcool din soluție. Cercetările lui Rosetti arată că metoda (5, = % -
- At - Bt2), pe care l-am ales pentru a exprima efectul temperaturii asupra densității soluțiilor, cu stadiul actual al cunoștințelor pe acest subiect, se dovedește a fi satisfăcător chiar și pentru soluțiile slabe și, prin urmare, în partea ulterioară a mea Lucru Voi adera la această metodă, care facilitează toate calculele și este direct legată de acele concepte de expansiune a lichidelor, care sunt expuse în primele capitole. Dacă St = SQ - At - Bt2, atunci este evident că
— .
Fără să ne oprim asupra unor determinări recente mai mult sau mai puțin complete ale densității sau expansiunii soluțiilor de alcool, făcute în legătură cu studiul altor proprietăți

dintre aceste soluții,1 consider necesar să dau seama unui recent studiu sistematic al acestui subiect, realizat în America, pentru a completa cunoștințele de alcoolometrie.

§ 77. În American Pharmaceutical Journal (editor Squibb) 18842, Squibbs au publicat un raport despre un studiu amplu asupra alcoolului anhidru și a soluțiilor sale apoase. Ei au preparat alcool anhidru în mod obișnuit (prin insistarea asupra varului ars, în timp ce se scutură) și oudul acestuia. greutatea era aproape aceeași cu cea a predecesorilor lor. Judecând după descrierea tehnicilor de determinare a bătăilor. cântare, se referă la apă la 4° (o luăm din nou nu pentru 1, ci pentru 10.000), dar nu sunt corectate pentru cântărirea în aer. Prin urmare, retipărind în primele coloane observațiile directe ale lui Squib-150 bov, prezint în ultimele trei coloane acele valori 5 -70-

1 Așa sunt, de exemplu, cercetările lui Traub, plasate în „Berliner Berichte” (880, 1886). Traubf, studiind frecarea internă a soluțiilor, a determinat compoziția și densitatea acestora și a dat următoarele sp. greutate (necunoscută, dată
sunt date la vid, dar este direct indicat că sunt legate de apa la 4°):
p = 10 Λ 20° 203040444648%
= 9822 96909544935592709227917З
Z20 = 85,9 121,5149,3161,6161,9160,5159,8
P= 50 20° S 4õ- = 9143 6070809099,6θ/o
8913866684248174790б
Z20 == 160,0 148,0130,8111,990,369,3
Ultima linie (Z20) dă vâscozitatea soluției la 20 °, luând în considerare vâscozitatea
osul de apă la 0° = 100. Pentru apa la 20° Z = 56,7, când coeficientul de frecare internă μ = 0,0103 (la 0° = 0,0182). Probabil, la stabilirea compoziției, Traube a procedat din cel mai tare alcool al său (99,6%). Datele lui pentru ud. deși greutățile nu sunt departe de adevăr, ele nu

pot fi considerate exacte, în comparație cu masa altora care pot fi acum eliminate.
2 Originalul acestui studiu se află în mâinile noastre prin caracterul obligatoriu al autorilor, iar din acesta au fost extrase numere și informații. În „Chemical News” (51) și în rezumatele „Berliner Berichte” (103.1885) există o relatare a lucrării domnilor. Squibbov.

/   _\ds dsv
(în gol) și care dintre ele pot fi extrase în scopul direct de comparare cu datele altor observatori. Comparația este
arată că anchetatorii americani au obţinut date care sunt deplin de acord cu concluzia care poate fi trasă din munca predecesorilor lor. De exemplu, pentru alcool anhidru 15°
at-^θ- Drinkwater 7937,9, Fones 7938, Mendeleev 7936,3, Dupre și Pagina 7936,0, Squibb 7935,1; pentru 60% Fones 8953, Mendeleev 8953.2, Dupre și Pagina 8953.3, Squibb 8953.6. Pentru 15° la 100%: Squibb - 8,38, Dupre și Page - 8,60, Recknagel - 8,38, Mendeleev - 8,49. Cu alte cuvinte: studiile lui Squibb, fără a modifica în vreun fel rezultatele esențiale ale observatorilor anteriori, au introdus material nou pentru derivarea unor informații posibil veridice despre schimbarea ritmului. greutatea soluțiilor alcoolice și trebuie luate în considerare împreună cu alte date sigure.

alcool la sută în greutate greutate în aer, referitor la
Ud. greutate în gol 15° 4° 1° modificare în S la 15° - 15 dt.
Modificați 8 cu 1% la 15 ds dp
4° la apă 4° 15°25°

100	8025.77932.67849.67935.1-8.38-31.2
99	8057.97964.57880.67966.9-8.44-30.8
98	8087.57994.37908.97996.7—8.51-30.1
96	8146.78053.37970.28055.6-8.40-29.2
92	8259.38165.88082.38168.0-8.42-27.3
88	8364.98272.88188.68274.8-8.39-26.0
84	8468.18374.78290.98376.6-8.43-25.2
80	8568.38475.08391.58476.8=-8.40-24.6
76	8665.58571.88489.28573.5—8.38—24.0
72	8760.08667.88585.08669.3-8.35-23.8
68	8851.68763.18680.18764.6—8.18—24.1
64	8947.98860.18778.68861.5-8.09-23.7
60	9040.18952.48871.98953.6—8.07—22.7
56	9129.79042.78964.09043.9—7.90—22.5
52	9217.79132.49054.99133.5—7.78—22.3
48	9304.59220.69144.19221.6—7.65—21.6
44	9387.59305.69231.39306.4—7.46—20.9
40	9465.59387.59316.89388.2—7.12

Cu aceste studii, stocul celor mai fiabile informații cunoscute de mine despre beats se termină. greutatea soluțiilor alcoolice. Aranjam prelucrarea sau compilarea acestor date în următoarea ordine: mai întâi, comparăm bătăile. greutatea la 15°, deoarece majoritatea observațiilor se referă la această temperatură, apoi comparăm valorile la 15°, apoi studiem întreaga modificare a sp. greutate cu temperatura

și, în final, trageți concluzii sub formă de tabele adecvate utilizării practice.
§ 78. Întrucât din datele lui Gilpin (§ 71) s-a tras deja o concluzie (5/ = 50 - At - Bt1 2) privind măsurarea lui S faţă de Z, atunci sp. greutăți la 15° (= 50 - A 15 - B 225), iar apoi prin interpolarea acestora în funcție de compoziția procentuală (p) am găsit sp. ponderi pentru procente întregi până la 5°/0; În sfârșit, primit ud. greutățile sunt reglementate (§ 62). Rezultatul din tabel este dat doar în zece miimi de bătăi. greutate, pentru că în aceste acțiuni, desigur, Gilpin are o eroare. Următoarea coloană oferă bătăi. greutăți găsite în același mod din datele lui Gay-Lussac (§ 72). La determinarea mediei, numerelor acestor doi observatori nu li s-a putut atribui aceeași „greutate" cu alte observații, deoarece acești cercetători nu aveau la îndemână alcool anhidru. Totuși, abaterile lui Gilpin de la media preliminară sunt de trei ori mai mici1 decât cele ale lui Gay-Lussac și, prin urmare, dacă ponderea acesteia din urmă este notă cu unitate, atunci ponderea datelor lui Gilpin trebuie luată = 3. În ceea ce privește datele lui Baumhauer, ar trebui de remarcat faptul că ponderea datelor sale medie între cele precedente. Gradul de acuratețe al datelor lui Fones, judecând după abaterile de la valorile bătăilor derivate anterior. greutatea este de cel puțin două ori precizia lui Gay-Lussac, iar Drinkwater2 are încă jumătate din eroarea medie,
1 Nu trebuie să uităm că datele lui Gay-Lussac nu sunt corectate în raport cu tăria alcoolului său original, ca în Gilpin.
2 Datele Fones și Drinkwater (§ 72) sunt corectate 1) pentru gol, 2) pentru apă la 4° și 3) la t = 15°.

deși numărul datelor este mic. Chiar și mai puține abateri de la medie sunt datele lui Dupre și Page și datele mele pentru bătăi. greutate. Și numerele Squibb reprezintă, judecând după abaterile medii de la producția medie, aproape aceeași pondere ca și datele Fones. Din acest motiv, atunci când am obținut medii probabile din setul de date, am înmulțit citirile fiecărui cercetător cu numerele întregi menționate mai sus („greutățile" observațiilor) și am împărțit suma rezultată la suma ponderilor. Deși în acest fel rezultatul mediu s-a dovedit a fi cifrele cele mai probabile, trebuie să existe o oarecare eroare în ele și, mai mult, în unele date mai mult decât în altele. Deci, de exemplu, pentru 15% dintre cei mai noi cercetători care schimbă bătăile. greutatea celor dintâi, nu există o singură definiție și, prin urmare, probabil, un oud adevărat ușor diferit îi este caracteristic. greutate decât dă media (9768). Dar totuși, eroarea medie generală de inferență, judecând după acordul bun al datelor, este probabil mult mai mică decât +2, deși în numere individuale poate exista o eroare mai mare decât aceasta. Nu poate fi judecat decât după
abatere de la adevărata lege care guvernează schimbarea bătăilor. greutate cu procent de compoziție. Și o astfel de lege mai trebuie descoperită. În acest scop, deducerea bătăilor medii probabile. ponderi, determin apoi, în modul de mai sus (§ 63), valorile lui ds
. Acestea sunt date în ultima coloană a tabelului.
a împărțit derivata [p. 735].
Date detaliate din Drinkwater (§ 72), Squibb and mine (Combinarea alcoolului cu apa, pp. 99 și 101) [p. 182 și 186 prezente. ed.]. Date despre apă potabilă 15°

pentru cei mai slabi alcooli după reducerea κ-^θ- și după corectare pentru cântărire -15°
coaserea în aer sunt perfect exprimate prin parabola 5 -¡p- - 9991,6 - - 19,036/? ψ 0,302/?2, a cărui valoare nu diferă nicăieri de
1 Greutatea medie a observațiilor acestui cercetător a fost determinată de mine doar aproximativ, iar numerele rezultate sunt rotunjite la numere întregi. Acum consider
este necesar să se schimbe cifrele de greutate, dar nu fac aceste modificări în convingerea că numai odată cu descoperirea unei legi generale complete se vor putea da cifre exacte.

Greutatea specifică S a soluțiilor apoase de alcool la 15 °, numărând apa la 4 ° ca * 10.000, într-un gol, în procente în greutate p
R
1792 Anglia Gilpin
1824
Franța, Gay-Lussac
1847, Anglia, Fones
1848, Anglia, Drinku-oter
1860, Olanda, Baumhauer
1865 Mendeleev
1869 Anglia, Dupre și Page
1884 America Squibb
Media după „greutate”
ds1 dp

0%

5	9904
10	9831
15	9768
20	9708
25	9644
30	9570
35	9483
40	9389
45	9288
50	9177
55	9068
60	8954
65	8839
70	8721
75	8602
80	8480
85	8356
90	-
95	-
100	-

9905
9832
9769
9708
9645
9571
9486
9392
9289

9182
9070
8958
8843
8723
8606
8484
8359
Oud. greutatea apei
9906 9904.0
9834 9831.0
9771 -
9710 -
9646 -
9573 -
9486 -
9391 -
9288 -
9180 9178.8
9065 -
8953 -
8837 -
8719 -
8601 -
8482 -
8355 -
8227 -
8089 -
7938 7937.9
§ 12 adoptat
9902 -
9830 -
9766 -
9707 —
9642 9644.5
9569 9570.2
9483 9485.0
9388 9390.7
9289 9287.3
9180 9179.7
9068 9067.6
8955 8953.2
8840 8838.0
8719 8719.8
8603 8601.1
8481 8479.4
8356 8354.2
8225 8224.8
— 8087,1
— 7936,3
9830,8
9707,4
9569,6
9389,1
9288,4
9178,5

8953,4
8719.1
8479,3
8225,4
7936,0
9388,2
9285,4
9178,0
9066,4
8953,6
8837,8
8716,8
8597,6
8476,8
8351,4
8222,7
8084,4
7935.1
9991,6
9904.1
9831,2
9768,4
9707,9
9644,3
9570,2
9484,5
9389,6
9287,8
9179,0
9067,4
8953,8
8838,6
8719,5
8601.4
8479,8
8354,8
8225,0
8086,9
7936,6
19.04
16.02
13.13
12.12
12.20
13.63
16.00
18.14
19.71
21.13
22.12
22.54
22.85
23.47
23.73
23.90
24.64

25.40
26.65
28.68
31.24
1 Derivat pentru
solutii alcoolice la
tot p este negativ,

observaţiile cu mai mult de 0,3, în timp ce eroarea determinărilor, care
Cu siguranță nu mai puțin de această valoare:
% După experiență După formulă% După experiență După formulă
09991.69991.659904.09904.0 _
0,5 9982,19982,269888,29888,3
1 9973.09972.979873.49873.1
29954.69954.789858.99858.6 _
3 9937.19937.299844.99844.7
4 9920.19920.3109831.09831.4
Conform acestei formule , derivata ds dp la 0% = -19,04,1 at 5°/0 - -16,02. Mare acord obtinut de formula bate. ponderile cu datele Drinkwater dau o garanție pentru validitatea concluziei, dacă nu în general, atunci cel puțin în raport cu derivatul. Datele fiecărui cercetător în parte pot conține însă erori sistematice, care pot scădea în derivată și, prin urmare, deși observațiile individuale nu oferă garanția deplină a adevărului, dacă satisfac expresia empirică, ele pot servi totuși la aproximați concluzia despre derivată. Dar, trecând apoi la luarea în considerare a modificării derivatului, vom avea ocazia să comparăm concluzia din Drinkwater cu rezultatul totalității informațiilor moderne.
Din datele lui Squibbs (§ 77) pentru 88-100%, având în vedere bătăile indubitabile. greutatea alcoolului anhidru, rezultă următoarea relație parabolică :
Acesta satisface gradul de acuratețe al datelor, după cum se poate observa din comparație:
P = 8892969899
Potrivit lui Squibb. . . . 8274.88168.08055.67996.77966.8
Conform formulei 8273.58168.78055.97995.57966.1
• 1 Formula dată la pagina 118 [p. 213 prezent, ed.] a lucrării mele „On the Combination of Alcohol with Water” din 1865, dă la p = 0 valoarea derivatei -19,02.

Și din această formulă rezultă că derivata la 100% = = 31,20, la 95% = 28,70.
În studiul meu (On the Combination of Alcohol with Water, 1865), problema derivatului de la 100 la 85% și (la p. 100) g L o / n15 °
[p. 184 prezent, ed.] expresia sa este dată pentru:
g = 31,2785 — 0,592 (100 — p) + 0,014568 (100 — p)2 — -0,00010967(100 — p)3.
ds
Din această expresie rezultă că la 100% = 31,28, la 95% = 28,67. Aceste valori sunt atât de apropiate de cele derivate mai sus încât, luând medii, putem spera să evităm o eroare mare. Aceste medii sunt incluse în ultima coloană ds a tabelului. Asemănarea rezultatului obținut

pentru derivatul din studiile mele și ale lui Squibb confirmă observația făcută mai sus, deoarece în regiunea celor mai tari alcooli oud. Greutățile lui Squibb sunt în mod constant mai mici decât ale mele, dar diferența dintre citirile noastre dispare în derivate. Consider însă necesar să precizez clar că, în cazul alcoolului anhidru, valoarea derivatului depinde puternic de sp. greutate, care pentru el va fi la
nyat, în timp ce derivata soluțiilor intermediare depinde de totalitatea rezultatelor obținute, așa cum se constată din diferența de bătăi. greutatea soluțiilor mai mult și mai puțin puternice și, prin urmare, acordul valorilor obținute este deosebit de important în raport cu alcoolul 95%. Dacă presupunem că cauza chiar și a unei diferențe mici, dar încă palpabile în ritm. greutatea alcoolului anhidru Squibbov, mine și alți cercetători este un amestec (de apă sau produse de schimbare a alcoolului), apoi efectul său asupra derivatului va dispărea deja atunci când este diluat cu apă, deși diferența de bătăi. solzi și rămân în ordinea în care au fost cu alcool anhidru. Da, totul bine. Greutățile spiritelor puternice, precum și spiritele anhidre, erau mai puțin la Squibb decât la Dupré sau la mine și acestea mai puțin decât la Gay-Lussac sau Fawns.

În legătură cu metoda de găsire a derivatelor de la 10 la 90°/o, consider că este necesar să remarc că cele trei diferențe (§ 63) s-au dovedit a fi în general foarte mici și, prin urmare, depind mai mult de erorile inevitabile ale experienței. decât asupra esenţei problemei . Prin urmare, pe de altă parte, devine posibil, ca și în acidul sulfuric, să se exprime dependența lui S de p prin funcții parabolice de ordinul doi, pentru care a treia diferență = 0. Și din moment ce a doua diferență la diferite concentrații s-a dovedit a fi diferite ca mărime și chiar ca semn (ψ sau -), ar trebui să ne așteptăm aici, ca și în acidul sulfuric, la mai multe parabole, care în totalitatea lor exprimă modificarea bătăilor. greutate cu o modificare a compoziției procentuale. Dar dacă luăm în considerare alcoolul, ca și pentru H2SO4, mai multe parabole și liniaritatea derivatelor, fie că se intersectează sau rupte, atunci în punctele de discontinuitate sau de intersecție, evident, determinarea derivatelor conform metodei noastre (§ 67) va fi plină de erori mari, deoarece metoda aceasta presupune continuitatea functiei.1 Mai mult, de remarcat ca derivatele gasite din diferentele (finite) vor contine o dubla eroare a numerelor individuale; deci, dacă în numerele individuale S există o eroare de ±2, atunci în diferența lor eroarea poate ajunge până la ±4. Aceste considerații trebuie avute în vedere atunci când se procedează la investigarea ulterioară a subiectului.
Gradul de acuratețe al valorilor derivatelor schimbă direcția schimbării lor, pe alocuri nu este deloc mare, adică în zecimi de ds
5 \u003d 10000 la 4 °) derivata va avea deja o eroare dacă în sp. scale, eroarea medie este de aproximativ +2. Imaginați-vă că la r ud. greutatea se determină cu o eroare de 4"2, iar cu p -] -5 cu erori) -2, apoi în diferența împărțită la diferența p, bu *
ds
nu numai unde
dar chiar și în alte proporții (dacă pentru apă
1 De exemplu, 98% acid sulfuric 18 554, 102% 18 802, „și a fost posibil
ds ds

ar crede că la 100% este aproape de 62,0, dar aici decalajul este u = -21 și 129.

există o eroare de ±0,8 și, prin urmare, chiar ds
în cele mai favorabile condiţii, eroarea şi . În locurile de fractură sau ruptură, eroarea poate fi și mai mare. Și numai atunci când există o dependență explicită a lui S de p este ușor să aveți o derivată cu un grad semnificativ de precizie. Din acest motiv, s-a putut obține acordul de mai sus în derivarea instrumentelor derivate (pentru 95 și 100°/o). Și, prin urmare, deși luarea în considerare a derivatelor facilitează foarte mult studiul modificărilor bătăilor. cântare, este imposibil să te bazezi pe mărimea derivatelor pentru a obține legalitatea sau o expresie exactă, dar este necesar să ne ocupăm de bătăile în sine. ponderi: ca date inițiale pentru derivarea relațiilor numerice, proprietățile diferențiale nu sunt foarte convenabile (eroarea experimentală se poate acumula în ele), este necesar să luăm proprietăți integrale (§ 67), dar pentru a înțelege subiectul, este cel mai avantajos să se referă în mod specific la proprietăți diferențiale.
§ 79. Tabelul din paragraful precedent face usor repetarea peste solutii de alcool toate acele teste pe care le-am facut peste solutii de acid sulfuric. De mai sus
unele aspecte ale subiectului, de exemplu, legate de volume, nu mă voi opri, ci voi trece direct la luarea în considerare a „ds ”
derivat , care pentru soluțiile de acid sulfuric s-a dovedit a fi în limita preciziei observaționale, constând dintr-o serie de linii drepte întrerupte la anumiți compuși în soluții, recognoscibile chiar și în afara datelor despre derivați. Întrebat:
Este posibil să se aplice soluțiilor alcoolice aceeași ipoteză despre rectitudinea derivaților și discontinuitatea lor în anumiți compuși? Întrebarea este cu atât mai delicată cu cât afinitatea alcoolului pentru apă este, desigur, incomparabil mai slabă decât cea a acidului sulfuric și, deși, acuratețea informațiilor despre bătăi. greutatea este mai mare, dar valoarea ds
modificarea derivatelor este incomparabil mai mică decât în ds sulfuric acid. Acolo s-a schimbat de la -} -120 la -20, dar aici totul este de la
schimbarea derivatei de la -12 la -32. Această mică măsură a modificării derivatei este determinată, desigur, de afinitatea mai mică, aici

acţionând, iar nesemnificaţia valorii absolute a derivatului depinde de faptul că după bătăi. După greutate, alcoolul diferă relativ puțin de apă. Prin urmare, aici nu se pot aștepta nici discontinuități mari, nici schimbări rapide sau mari în direcția derivatului, așa cum se vede în acidul sulfuric. Mai mult, nici
ds
Derivații pentru soluțiile de alcool sunt ordonate, procentele în greutate de alcool anhidru p sunt abscisele.
un compus al alcoolului cu apă nu este încă cunoscut în existență independentă, chiar și derivații care conțin particule întregi de

alcool sunt mult mai puțin cunoscuți decât derivații corespunzători acidului sulfuric. Se știe însă că se formează multe săruri (Khodnev), etc. Cunoscut pentru 100 de volume de soluție și zyuyut compuși cristalini cu alcool, ca și cu apa. De exemplu, SnGl4 2C2HvO (Robike), PtCl4 2C2H6O (Schützenberger), Mg (NO3) 2 6C2HbO apoi, că cea mai mare compresie indică unele alte proprietăți se cere o anumită compoziție C2H33H2O (46°/0), iar o soluție care conține aproximativ 17-18°/0 alcool, atunci când este amestecată cu apă, dă expansiune (nu compresie) *, această compoziție corespunde formulei C2H6O ψ 12 H2O (= 17,56?/0). Cu acest stoc de date, vom începe
împărtășim la luarea în considerare a derivatelor și la concluzia atunci în funcție
sti ud. greutatea compoziției.
. Figura atașată arată valorile derivatelor, având în vedere originea coordonatelor la apă (p = 0), deși pentru paralelismul cu acidul sulfuric și sărurile, ar trebui să ia ca început alcoolul anhidru, deoarece este mai ușor decât apa. Apoi, toți derivații, acum negativi, ar ieși pozitivi și ar rezulta acea asemănare cu acidul sulfuric, că aproape de cea mai grea parte a soluțiilor, derivații s-ar dovedi a schimba direcția cel mai rapid. Lângă apă, așa cum am văzut deja în § 78, greutate

ds
-5- arată dp
sunt perfect exprimate printr-o parabolă de ordinul doi, prin urmare, derivata este o dreaptă. Ignorând semnul, valoarea scade mai întâi destul de repede și ajunge între 15 și 20% din valoarea cea mai mică, iar apoi crește până la alcoolul anhidru. În această ramură ascendentă se văd clar urme de dreptate a derivatelor și tocmai trei linii drepte: de la 15-20 la 45-50%, de aici la 80-90% și apoi la 100%. Schimbarea pantelor și direcțiilor derivatei înseamnă trei puncte singulare între 0 și 100%. Unul este de aproximativ C2H6O12H2O = = 17,56%, celălalt este de aproximativ C2H4O3H2O = 46%, iar al treilea este de aproximativ 83,65 = H2O2C2HvO, sau aproximativ 71,875 = C2H®OH2O, sau mai aproape de 100%.

Toate aceste compoziții nu sunt indicate în mod clar (în special ultima), și, prin urmare, sarcina noastră imediată devine acum luarea în considerare a acelor consecințe care decurg din presupunerea celor trei compuși de mai sus ai alcoolului cu apă. Întrebând, știi chit, este posibil să se exprimi bătăile cu gradul de acuratețe dorit. greutățile tuturor soluțiilor de alcool, presupunând patru derivate liniare între compozițiile indicate? Dacă această ipoteză este posibilă, atunci ar trebui găsite patru parabole: (I) începând de la apă, (II) de la 17,56 la 46%, (III) de la 46 la 83,64 (?) și (ÍV) de la 83,64 la 100%; ele trebuie să se intersecteze reciproc în cele trei puncte indicate și să exprime bătăi. greutate cu o precizie realizabilă pentru experiență,
adică, în ieșirea medie, bătăile calculate. ponderile nu trebuie să difere de media observațiilor cu mai mult de +2 sau mult +3, deoarece abaterile numerelor experimentale de la aceste medii nu sunt mai mari decât valorile indicate. Dacă ipoteza noastră nu este aplicabilă, atunci schimbați
ds

derivare de la 0 la 100%
arată clar că
este imposibil să se stabilească dependența reală a lui s de p printr-o funcție simplă, iar parabola este necesară nu mai mică de ordinul al cincilea, deoarece derivata are două inflexiuni și un minim. Această concluzie este de acord cu rezultatul pe care l-am obţinut în 1865 (Combinarea alcoolului cu apă, p. 118) [p. 213 prezent, ed.], când am vrut unul

funcția de a exprima toate bătăile de variabilitate. greutatea din continutul de alcool. Formulele de complexitate similară, în primul rând, nu pot pretinde nicio acuratețe și, în al doilea rând, nimic spun ceva esențial și, prin urmare, nu avansează cunoștințele, deși fac posibilă interpolarea și, în al treilea rând, nu facilitează în niciun fel munca practică, deoarece calculele asupra lor în cazuri specifice sunt foarte incomod. Prin urmare, dacă ipoteza noastră a curbelor separate, care exprimă parțial modificarea lui s față de p, se dovedește a fi nepotrivită, orice încercare de a generaliza informațiile despre dependența densității soluțiilor de compoziția lor trebuie amânată pentru moment. . Să fie necesar să se deplaseze punctele de întâlnire ale curbelor individuale pe care le-am ales în timpul studierii ulterioare a subiectului, acest lucru nu va schimba esența problemei dacă se confirmă rectitudinea aparent evidentă a derivatelor. Nu sunt încă pe deplin convins de această afirmație, dar încerc doar să acopăr o chestiune care nu a fost încă supusă analizei.
dat, o nouă tehnică bazată pe luarea în considerare a
ds
APĂ.
Ei au indicat punctele de întâlnire ale parabolelor sub trei definiții.
conexiuni divizate, iar acum trebuie să trecem de la pro
derivate pentru a se bate. greutăți.
§ 80. Pentru deznodământ luăm un număr neîndoielnic: bătăi. greutatea apei. Parabola (I) ia așadar forma $ = $0 (și ea = 9991,6) 4-Ap-|- Bp2, deci: ss° = A Bp. Valorile lui A și B se găsesc prin metoda celor mai mici pătrate din bătăile medii (§ 78). greutăți și apoi sunt date bătăi parabolice. greutăți:
p - 51015%
Supraveghere 9902-99069830-98349766-9771
Experiență medie 9904.19831.29768.4
Parabola s = 9904,39830,29769,1
s = 9991,6 - 18,76r ψ 0,262r2.
Deși parabola găsită satisface perfect datele medii tabulare, dar nu pot considera un astfel de rezultat satisfăcător în zona luată în considerare, deoarece

parabola găsită dă pentru 15% și mai multe bătăi. greutate decât media tabulară, iar în aceasta din urmă pentru primele trei soluții nu există aproape deloc cele mai noi date, iar acestea, după cum se poate observa din tabel, în toate celelalte concentrații scad bătăile. greutate. După ce am dezvoltat această remarcă, am calculat valorile probabile ale bătăilor. ponderi la 5, 10 și 15%, presupunând că cei mai recenti cercetători ar determina bătăile. greutățile acestor soluții, apoi au

ținut cont de „greutatea” fiecărei date și s-a ajuns la o parabolă, pe care o consider mult mai probabilă decât cea anterioară:
5 \u003d 9991,6 - 18,44r + 0,228r2.
Razchitannye pe ea bate. greutăți, 5 =
5% 9905,2, 10% 9830,2, 15% 9766,6.
Diferența dintre aceste cifre din datele Drinkwater și Dupre, precum și din media generală pentru 5 și 10% = + 1, și pentru 15% = 1,8, dar în direcția în care ar trebui să se aștepte diferențele, deoarece un s-a obţinut o bătaie mai mică. greutate decât media găsită. Mai mult decât atât, numerele găsite nu depășesc intervalul observat și sunt foarte apropiate de concluzia trasă de la Gilpin în ipoteza că alcoolul său original are o compoziție deductibilă din totalitatea ultimelor date. Parabola găsită, judecând după cele menționate mai sus (§ 79), ar trebui probabil să fie aplicabilă până la 17,557% sau până la
C2HвO12H2O. 15°'
Cu această compoziție, dă s-^ = 9738,1. Inaplicabilitatea acestei parabole dincolo de această limită este evidentă din faptul că la 20% s = 9714,0, iar media din definiții este 9707,9 și anume de la 0707 la 9710, astfel încât numărul rezultat este în afara limitei datelor experimentale și, în plus, este mai mare decât media, iar acest lucru este în zona specificată, datele sunt incredibile.
Deoarece parabola (II) trebuie să treacă printr-un punct ale cărui coordonate sunt p = 17,56 și 5 = 9738,1, atunci pentru aceasta
9738.1 \u003d C + A. 17,56 + B (17,56)2.

Și deoarece în general pentru această regiune (de la C2HвO12H2O la C2H6O3H2O) s = C-\- Ap-[-Bp2, atunci, scăzând părțile corespunzătoare din ambele egalități și împărțind la p-17.56, obținem:
=A +5 (p+17,56).
Astfel, datele pentru 17,56% sunt lăsate să determine constanta C din aceasta, când se cunosc cele mai probabile A și B.
Din cele șase medii (tabelul § 78) de la 20 la 46% se obțin astfel șase egalități, din care constantele A și B nu mai pot fi extrase prin metoda celor mai mici pătrate, deoarece eroarea fracției care alcătuiește prima parte din ultima egalitate este foarte diferită dacă în s a avut aceeași eroare. Cu cât numitorul este mai mare (p -17,65), cu atât eroarea fracției este mai mică, evident și, prin urmare, „greutatea” fracției a fost considerată proporțională cu numitorul ei. Deci, la p \u003d 20, numitorul \u003d 2,44, iar pentru p - 45, numitorul \u003d 27,44 și, prin urmare, ultimul dat este de aproximativ 11 ori mai precis decât primul, dacă este în bătăi. greutate, aceeași greșeală a fost făcută de ambele ori. Numerele obținute sunt apoi distribuite, în funcție de greutate, în două sau mai multe grupe astfel încât suma greutăților fiecărei grupe să fie aproape aceeași, iar apoi, comparând datele fiecărui grup, se obțin ecuații cu greutate aproape egală, din care sunt determinate A și B. Deci, deoarece o astfel de tehnică este foarte des folosită de mine în acest studiu, citez întregul calcul ca exemplu. Cele șase egalități corespunzătoare celor de mai sus au fost:
p = 20%
25
treizeci
35
40

45
— 12,38= A ψ 37,56V
- 12,61 \u003d L + 42,56V
- 13,49 \u003d A ψ 47,56V
- 14,54 \u003d L + 52,56V
- 15,53 \u003d L + 57,56V
- 17,41 \u003d L + 62,46V
Greutate 2.4
» 7.4
» 12.4
» 17.4
» 22.4
» 27.4
Separând primele patru într-unul, iar ultimele două într-un alt grup și împărțind la numărul de termeni, avem două ecuații:
1) - 13,255 = A + 45,06V și 2) - 15,97 = A ψ 60,06V, de unde L = -5,10 și B = -0,1810. Dar, în același timp, ponderea primului grup este

Zal = 39,6, iar al doilea 49,8. Pentru a doua combinație, a fost luată ultima (45°/0), dată împreună cu 35°/0 corespunzătoare, iar restul împreună: 1) - 13.502 \u003d A 46.31 B și 2) -15.475 \u003d A 57.56 B, de unde A \u003d - 5,38, B = - 0,1754. Din aceasta se poate observa că o metodă atât de simplă nu este suficientă pentru o determinare sigură a lui A și B și, prin urmare, a trebuit să recurg la împărțirea în mai multe grupuri și m-am hotărât pe faptul că am luat media de la prima. trei date: -12,83 = A -f-42,56 B, apoi a luat dat-pentru 35 și 45°/0, lăsând, de dragul posibilității de verificare a concluziei, dat-ul pentru 40°/o. Deși ponderile acestor date nu sunt aceleași (22, 17 și 27), dar diferențele de ponderi sunt atât de mici încât a fost posibilă aplicarea metodei celor mai mici pătrate, care s-a dovedit a fi A = - 5,186 și B = - 0,1790. Dacă găsim valoarea funcției la 40°/0 față de ele, atunci obținem -15,49 în loc de 15,53, iar această diferență corespunde unei modificări nesemnificative a sp. greutăți și, prin urmare, valorile găsite ale lui A și B pot fi considerate suficiente pentru a satisface totalitatea datelor. Verificarea acestor mărimi A și B poate fi văzută și în comparație cu datele derivate din tabel (§ 78).
Dacă s = C + Ap-\-Bp2, atunci ^ = A-{-2Bp și, prin urmare:
p = 20 2530354045%
Tabel-^ = -12,2-13,6-16,0-18,1-19,7-21,1
L + 2Bp = -12,3 -14,1-15,9-17,7-19,5-21,3
Era imposibil să ne așteptăm la un acord mai bun, judecând după metoda de obținere a valorilor tabelare ale derivatului și, prin urmare, acceptând A și B găsite, a fost necesar să se determine C din condiția 9738.1 = C + A17.56 -[-B (17,56) 2, de unde 9884,4 și, prin urmare, constanta C nu este egală cu bate. greutatea apei. Prin urmare, valoarea celei de-a doua parabole este:
s = 9884,4 - 5,186r - 0,1790r2
p= 20 2530354045%
Media experimentelor s = 9707,9 9644,39570,29484,59389,69287,8
Parabola s = 9709,1 9642,9 9567,7 9483,6 9390,6 9288,6
Egalitate -1,24-1,44-2-5+0 9-1,0-0,8

Deşi bătăile calculate greutățile diferă puțin de media observată, dar din moment ce diferențele, mergând de la 30%, se modifică corect în ambele sensuri, nu am putut considera rezultatul obținut a fi pe deplin satisfăcător, și știind cât de mult depinde de bătaie. greutăți pentru C2HvO12H2O, calculate conform primei parabole de mai sus, am decis să recalculez ambele parabole, mai ales că testul de calcul a arătat că cu o bătaie ușor redusă. greutate pentru 17,56%, se dovedește că datele coincid în întreaga gamă de soluții de la 0 la 46%. Și, deoarece există mai multe date în zona celei de-a doua parabole decât în prima, iar fiabilitatea lor este mai mare (pentru că există multe definiții noi de consoane aici), acum încep cu a doua parabolă, în timp ce datele pentru 25- În medie, 45% au fost perfect de acord cu definițiile mele.

§ 81. Luând (§ 78) datele medii pentru 20, 25, 30, 35, 40 și 45 ° / 0, li se poate aplica metoda celor mai mici pătrate, deoarece probabilitatea unei posibile erori în toate este aproape de la fel. Aceste date oferă:

s = 9869,4 -4,128r -0,1959r2.

P = 202530354045%

Media experiențelor 9707.99644.39570.29484.59389.69287.8

Calculat 9708.59643.89569.39485.09390.09287.0

Diferența -0,6+0,5+0,9-0,5-1,3+0,8

Această comparație arată că în regiunea de 20-45% dependența parabolică este aplicabilă cu un grad suficient de precizie. Dacă pentru 40°/o diferența este -1,3, atunci, în primul rând, este mică în valoare absolută, iar în al doilea rând, sp calculată. greutatea (9389,6) este în total acord cu datele lui Gilpin, Dupré și Page (9389), în timp ce datele altor observatori sunt fie puțin mai mari, fie puțin mai mici decât cele calculate.

Conform parabolei găsite (II) pentru presupusul punct de intersecție cu (I) la 17,56°/0 s = 9736,5 și, prin urmare, sunt cunoscute două puncte în parabola (I): p = 17,56, $ = 9736,5 și p = 0 , s = 9991,6, prin urmare, din trei date (5, 10 și 15%), ar trebui găsit un singur coeficient. Deci, se constată că de la 0 la 17,56%

s = 9991,6 - 18,07/? + 0,202/A

Această parabolă dă următoarele bătăi. greutăți:

5% 10% 15% 9906,3 9831,1 9766,0

Limitele corespunzătoare ale bătăilor observate. greutăți:

9902—9906 9830—98349766—9771

Și deși diferențele de calcul față de concluzia medie de aici ajung la 2,4, tot nu depășesc posibilele erori, mai ales că nu există observații mai noi, care să se confirme reciproc, în acest domeniu. Mai mult decât atât, așa cum s-ar putea aștepta, singura observație recentă făcută de Dupré și Page pentru 10% (s = 9830,8) este perfect de acord cu parabola găsită, iar pentru 15% dă mai puțin decât concluzia medie, așa cum era de dorit să se aibă (§ 80). Cu alte cuvinte, atâta timp cât nu există alte indicații sub forma unor parabole precis cunoscute, intersecția lui (I) cu (II) poate fi luată la 17,56°/0.

Astfel, nu există nicio îndoială că ipoteza noastră despre simplitatea derivatelor corespunde unui grad suficient de perfecțiune stocului modern de date de la 0 la 46%. Nu numai odată cu îmbunătățirea datelor, ci chiar și cu o îmbunătățire suplimentară a ieșirii, mai mult sau mai puțin constantele găsite mai sus și punctul de intersecție (I) cu (II) se pot schimba, dar rectitudinea derivatelor se poate schimba cu greu.

fi scuturat. 1 Convingerea în validitatea acestei ipoteze crește pe măsură ce subiectul este studiat.
1 Cu toate acestea, pot admite nu numai că punctul de intersecție al perechii
mingea se află nu la G2 * * * H6O 12H2O, ci undeva aproape, dar chiar și ceea ce este aproape
17,56% nu se va dovedi a fi o întrerupere sau o întrerupere a derivatului, ci o tranziție treptată
de la o linie dreaptă la alta, dar și această presupunere este puțin probabilă, I
testat și nu a găsit nevoie de el.

§ 82. Limita de aplicabilitate a parabolei (II) este limitată „de
15°
ipoteza noastră, 46%1 și apoi s-= 9265,0. 2 Aceste numere ar trebui să determine un punct al parabolei (III) și, prin urmare, pentru acesta ar trebui să fie:
s - 9265.0 lio/ i /a\
Y \u003d p-46 \u003d L + B (p + 46)
Deși aplicabilitatea parabolei (III), judecând după modificarea derivatelor (§ 79), poate fi recunoscută până la 83,64%, dar deoarece derivatele derivate direct din datele experienței (§ 63), pe alocuri ruperea sau golul poate fi determinată de fracția anterioară (y) de la 50; inexact, tso 100 ° / 0: atunci vom găsi semnul

	505560	65	7075%
Y \u003d	-21,50 - 21,96	- 22,23 -22,44	-22,73-22,88
	0.460.270.21	0.290.15	
P =	808590	95	100%
Y \u003d	-23,09 - 23,34	- 23,64 -24,04	-24,60
	0.210.250.300.40	0.56	

Primele numere (y) au fost obținute cu valori mici ale numitorului (p - 46) și, prin urmare, nu au fost determinate corect (greutatea lor este mică), iar dacă se schimbă inegal, judecând după diferențe, atunci acest lucru se întâmplă nu vorbesc deloc împotriva aplicabilității parabolei aici (III). Situația este diferită pentru datele care încep de la 70%. Aici y este determinat exact și aici, evident, o creștere treptată a diferenței de la 0,15 la 0,56, prin urmare, este posibil ca parabola (III) să nu se extindă în această regiune, adică poate fi ca
1 La p = 50, dă s = 9173, iar media experimentelor este 9179.
2 Din datele mele (Combinarea alcoolului cu apa. 1865, p. 87) [p. 163
15°
prezent, ed.] este derivat pentru 46% s 40" = 9266,5, iar acest lucru pune la îndoială acuratețea. Obișnuiam să credeam (p. 88) [p. 164 prezent, ed.] că nu am avut o eroare medie de mai mult de ± 0,5, dar acum cred că o eroare mare, deși puțin probabilă, este posibilă, chiar și până la ± 2. În studiul meu anterior, m-am bazat numai pe definițiile mele, acum am folosit întregul set de fiabile cunoscute. informatia.compresie, iar acum acest mod de a studia solutiile mi se pare ca joaca un rol secundar.

Valoarea e este limitată de compoziția care conține o particulă de alcool per particulă de apă C2H8O H2O = 71,875%. Din acest motiv, fără a rezolva problema limitei superioare a aplicabilității parabolei (III), vom determina inițial L și B în această parabolă din valorile găsite ale lui y pentru date doar de la 50 la 70%. Din ele rezultă A - - 16,338, B = - 0,05504, iar apoi conform datelor pentru -46% C = 10133,0. Dacă în această parabolă ($=10133.0-16.338r--0.05504r2) setăm p=100, atunci obținem $=7948.8. Din moment ce ud-ul primit. greutatea este foarte apropiată de alcoolul anhidru, atunci se naște involuntar o încercare de a permite parabolei (III) să treacă prin alcool anhidru, pentru care media $ = 7936,6. Pentru el, y = -24,90. În consecință, avem -24,60 = A - | - B 146. Scăzând din această egalitate pe cele care corespund la 50-70%, excludem A și găsim B.
Intelesul sau:
P -   5055606570%
B \u003d -0,0620   -0,0587 - 0,0592 - 0,0617 - 0,0623
Media B = - 0,0608 ar putea fi presupusă, dar corectitudinea (la minim 55%, apoi crește în ambele direcții) a modificării, deși mică, arată că fie în bătăi. greutatea soluției de 46%, sau în bătăi. greutatea alcoolului anhidru există o ușoară abatere de la realitate, iar acest lucru ne obligă să îmbunătățim din nou întregul sistem de parabole. Dar înainte de a începe această îmbunătățire, care ar trebui să modifice doar puțin parametrii parabolelor, trebuie să verificăm și punctul de intersecție al parabolelor (III) și (IV) și, de asemenea, să aflăm dacă (III) trece prin alcool anhidru și arătați posibilitatea parabolei (IV) , deoarece în caz contrar, făcând îmbunătățirea dorită, putem întâlni din nou mici abateri, care ne vor obliga să căutăm noi îmbunătățiri și să enumerăm din nou toate parabolele.1
1 Conturând întregul drum sinuos al ipotezelor și calculelor pe care le-am dus la obținerea rezultatelor, a fost de dorit, printre altele, să arăt prin ce și cum eram convins de adevărul pe care îl căutam și atunci am vrut să demonstrez metoda care ar trebui urmată în alte cazuri, după părerea mea post-
Bib. ii edem „Ru no faith”

Să presupunem că parabola (III) nu merge până la 2C2 * * *H6O ψ H2O, ci până la C2HвO-|-H2O = 71,875%. Această ipoteză are în sine nu numai calculele de mai sus, ci și considerația că există o particulă la una, iar acțiunea chimică este exact ceea ce se așteaptă cu un raport atât de simplu al numărului de particule. Mai mult, să presupunem că parabolele (III) și (IV), care se intersectează la 71,875%, trec prin alcool anhidru. Dacă
Dacă următoarele consecințe se dovedesc a fi admisibile, atunci și ipotezele pot fi acceptate, iar acest lucru facilitează toate calculele ulterioare. Fie parabola (III) $3 = $'-|-43 (100-p)-|-B3 (100-p)2 și parabola (IV) $4=$'-|-A4 (100-p)-1 - B4 (100-p) 2, unde s' este bătăi. greutatea alcoolului anhidru. Ambele parabole dau o bataie. greutate la p = 71,875 sau la q = 100 - p - 28,125 și, prin urmare, din combinația a două parabole avem: A3 ψ B3 28.125 = A4 B4 28.125 sau L3 - A4 \u003d (B4 - B3) 28.125. Din derivate se pot determina marimile A si B, deoarece in regiunea (III) = A3-|-2B3ç,
ds
iar în regiunea (IV) =L4-|“2B4?”. Valorile tabelare (§ 78) ale derivatei pot fi considerate ca stabilite cu orice precizie doar departe de începutul și sfârșitul parabolei, prin urmare, numai pentru

parabolă (III) se poate găsi ecuația derivatei cu unele încredere. Din faptul că (§ 78) la 75% derivata = 23,90, la 80% = 24,64 și la 85% = 25,40, concluzionăm că aproximativ 80% ^- = 24,65, iar din valorile pentru 85, 90 și 95% (ç \u003d 20, 15 și 10) găsim media la p \u003d 90% sau q \u003d 10%
=26,91. Din aceste două date din regiunea (IV) obținem
ds
aproximativ - = 28,77-2 0,113g. Prin urmare, A4 poate fi lo
să se implice în cercetări de acest gen. Și sper că cei care vor merge de-a lungul drumului pe care l-am parcurs, nu mă vor judeca pentru lungimea expoziției și pentru faptul că într-un singur, mai mult, un exemplu clasic de alcool, descriu totul
modalităţi de a obţine o concluzie eventual perfectă. Uneori în altele cazuri, a trebuit să merg la fel ca aici, dar nu am făcut-o
optez.

stabiliți = 28,77 și B4 = - 0,113. Înlocuind în egalitatea anterioară, avem A3 = 25,59 - B3 · 28,125. Pentru a determina B3 ds
luați la 60% sau g = 40, când media (de la /> = 55, 60 și ds
65%) valoare derivată =22,96. Dar această derivată = A3-|~2B3 · 40, de acolo, împreună cu cele precedente, găsim B3 = -0,051 și A3 = 27,0. Aceste valori sunt foarte apropiate de calculul anterior (s = 10133-16,338/? - 0,0550/?2 = 7948,84-4"27,35g-0,0550g2), care a dat A3 = 27,3 și B3 = -0,055 și de aceea continuăm să aplicăm ipotezele rezultatelor. Prin terminat ds
concluzie în domeniul (III)
4- 0,102/?, care nu este departe de
= 27,0 - 0,102? sau ^=-27,0ψ derivat
în tabelul derivatelor:

P =	5055606570
tabular©	-22.1-22.5-22.9-23.5-23.7
ds	•
-¡- ipoteze	-21,9-22,4-22,9-23,4-23,9

Dacă a ieșit o diferență tangibilă, atunci numai la capetele presupusei aplicabilitate a parabolei, iar acest lucru, în esență, trebuie așteptat.
Să ne oprim pe încă o remarcă înainte de a trece la testarea ulterioară a ipotezelor. Dacă în regiunea parabolei (III) este posibil să se ia valorile indicate pentru L3 și V3, atunci este posibil din bătăi. greutatea la 5O ° / o calculați bătăile. greutate la 46%, fără a cunoaște valoarea lui C inclusă în această parabolă, deoarece pentru 50% avem 27,0 -54 - 0,051 542, scăzând, obținem: s - 9179,0 \u003d 27,0 X X * 4 - 0,051 4-104, când ud. greutate la 46% = 9266,8 și am dedus din parabola (II) de la începutul § 82 $ = 9265,0. În consecință, ipotezele acceptate trebuie să servească la o anumită modificare a parabolei (II), ceea ce este cu atât mai urgent cu cât cercetările mele au dat pentru 46% numărul 9266,5, care este mai apropiat de cel calculat conform ipotezelor studiate decât conform parabola (II). Și prin urmare, după ce a stabilit valoarea parabolelor (III) și (IV), îmbrățișând zona

cei mai tari alcooli, va trebui din nou să ne mutăm din regiunea parabolelor (I) și (II), pe baza bătăilor. greutate de 46% alcool.

§ 83. Deci, daca / este ud. greutatea alcoolului anhidru, atunci, atâta timp cât nu există alte indicații, putem accepta:

1) de la 50 la 70% s3 = s' ψ L3? ψ B3g2,
2) de la 75 la 100% s4 = s'-]-A4ç-|-B4ç2,
3) pentru ¿/ = 28,125 ambele parabole se intersectează.

Din totalitatea datelor de la p 50 la 100%, trebuie să găsiți astfel de valori ale sr, A3, A4, B3 și B4 care ar satisface nu numai condițiile, ci și concluzia medie (§ 78) ca cât mai exact posibil și, mai mult, ar da la 46 % sp. greutate aproape de 9266,5. Astfel, în zona parabolei (III) avem egalitatea limită pentru 46% și cinci luate din experiență, iar în zona (IV) avem șase egalități în funcție de numărul de medii tabelare ale sp. greutăți și încă o egalitate din condiția celei de-a 3-a, în suma a 13 ecuații, și doar 5 necunoscute. , cred, o metodă exactă, care are și avantajul că cu ea poți monitoriza oricând gradul de abatere al rezultă din datele tabulare, iar fiabilitatea lor nu este, evident, complet aceeași. Și anume, anterior am decis să determin valoarea bătăilor. greutăți la p = 71,875 sau ç=28,125. Posibilitatea acestei căi aici depinde de faptul că parabolele (III) și (IV) au o singură constantă, iar valorile lui A3 și A4 nu sunt foarte diferite. Aceasta înseamnă că intersecția parabolelor (III) și (IV) are loc la un unghi foarte ascuțit și, prin urmare, în apropierea punctului de intersecție, calculul bătăilor. greutățile pe ambele parabole dă aproape aceleași bătăi. greutate. Dar poți deveni mai strict în moduri diferite. Luați, de exemplu, valorile aproximative ale paragrafului precedent. A3 \u003d 27.0 și B3 \u003d -0.051 și, folosindu-le, vom găsi bătăi. greutate la q = 28,125 din b.c. greutăți la ç = 30

1 În plus, întregul calcul nu a fost considerat altfel decât preliminar.

(p = 70%), așa cum s-a făcut mai sus (§ 82) pentru 46%. Din datele pentru p = 70% obținem bătaia dorită. greutatea s = 8674,4. Bazat pe beat. ponderi pentru 75% (ç = 25) și luând valorile aproximative găsite mai sus L4 = 28,77 și B4 = -0,118, obținem sp. greutate pentru 71,875% s = 8672,6. Diferența dintre valorile calculate 1,3 nu depășește eroarea posibilă în experiment și, prin urmare, sp medie. ponderea 8673,5 devine probabilă, dar judecând după datele tabelare, eroarea pătratică medie a mediei pentru 70% = ±1,8, iar pentru 64% ea = ±2,5 sau de 1,4 ori mai mult, în plus, distanța de la '70% = 1,875 , iar de la 75% este \u003d 3,125, adică cu 1,7 mai mult și, prin urmare, putem considera „greutatea” datelor extrase din 70% ca fiind de 2,4 ori mai mare decât cea extrasă din 75% și, prin urmare, media probabilă s pentru q - 28.125 va fi: - ------------------=
= 8673.9.1 Această bătaie. Iau greutatea ca fiind cea inițială pentru calcule suplimentare.

Acceptând această condiție, avem linii drepte în loc de cele două parabole ale noastre:

d = l, + B, (v, + 28,125);
= <П^- = Λ. ++ 28,125).

Dar pentru q - Q, ambele parabole ar trebui să dea, judecând după a doua noastră condiție ipotetică, aceeași ritm. greutatea s', prin urmare:

^Σ£ = A + B3,28,125;

^^=L4 + B4.28.125.
Dacă într-adevăr ambele parabole trec prin g = 0, s = s', atunci toate datele ar trebui să dea aceeași valoare pentru bătaie. greutate s' și, în plus, aproape de 7936,6. Acest lucru ar trebui să confirme hipo-
1 Aproape același rezultat (8674.1) a fost obținut prin interpolarea directă a observațiilor mele.

teze, altfel ar trebui modificate sau unele dintre ele ar trebui abandonate.
Scăzând egalitățile corespunzătoare între ele, excludem A3 și L4, iar pe cele cerute, adică M = 28,125V3 și N = 28,125V4, obținem:
Z3 = 8673,9 - 28,125 y3 = s' - Mq3\
r4 = 8673,9 - 28,125 y4 = s' - Nq^.
Luăm date pentru z din tabelul de la § 78:
<7z = 541 5045403530
z3-8029.8 8024.58018.18011.08000.17989.9
Calculat 8030.2 8024.18017.48009.68001.97994.2
Valorile calculate se referă la expresia z» = 7946,92 4-+1,543g.
În regiunea parabolei (IV) mai avem:
g4 = 252015105
Zi = 8021,9 8002,07990,17977,37960,0
Calculat 8018.8 8004.57990.27975.87961.5
Prin egalitate, z4 = 7947,142,868g. Acesta este precedentul egalitatea se găsește ținând cont de greutatea z, iar deoarece greutatea z este mică în jurul g = 30, abaterile de la calcul nu contează aici. Departe de q = 25 și 30, calculul nu este departe de experiment. Cel mai important lucru pentru noi este faptul că ambele parabole au dat aproape aceeași bătaie. greutatea s' şi, în plus, aproape aceeaşi (7948,8) ca cea obţinută în § 82 din datele pentru 50-70°/o. Și deoarece la d \u003d 0 sau pentru bătăi de alcool anhidru. greutatea este fără îndoială mai mică decât aceasta, atunci trebuie considerat dovedit că parabola (III) nu trece prin punctul corespunzător alcoolului anhidru și, în plus, că punctul de intersecție al parabolelor (III) și (IV) este ales incorect, deoarece altfel nu se poate presupune că parabola (IV) dă la q = 0 o valoare departe de 7936.
1 Pentru ç = 54 sau /> = 46%, au fost luate bătăi. greutate găsită de mine 9266,5 (Combinarea alcoolului cu apă, p. 87) [p. 163 prezent ed.].

Prin urmare, lăsând deoparte orice alte ipoteze, vom găsi direct din mediile experimentale valorile lui C, A și δ în parabolă (III), iar apoi din aceasta vom merge în ambele direcții, adică în direcția parabolele (I) și (II), care mai trebuie îmbunătățite în cele din urmă, și în direcția parabolei (IV), care trebuie determinată.
§ 84. Luând datele1 pentru 50, 55, 60, 65 și 70°/o, avem din ele prin metoda celor mai mici pătrate:
5 \u003d 10160,6 - 17,264r - 0,04743D2,2
P=50
§ 78, observație. . . 9179,0
Calcul.......... 9178.8
55 606570
9067.4 8953.88838.68719.5

9067.6 8954.08838.28719.7

Acordul dintre experiment și parabolă (III) s-a dovedit a fi complet, iar acest lucru este cu atât mai important cu cât există multe observații pentru 50 și 60°/0, iar concluzia medie reprezintă cele mai consistente numere cu cele mai recente observații. Deci, pentru 60°/o, datele lui Dupre și Page, Squibbov, my și și mediile nu diferă mai mult decât în sute de miimi, iar calculul dă același acord pentru o parabolă. Prin urmare, parabola rezultată poate fi luată ca rezultat al viitorului. Dă pentru />=71.875 s = 8674.7 și pentru p = 46°/0 5=9266.1.3 Aceste bătăi. greutățile pot fi luate ca inițiale pentru parabole (IV) și (II), judecând după ceea ce a fost dezvoltat mai sus. Dar, deoarece problema locului de intersecție a parabolelor (III) și (IV) nu este încă clară din cele de mai sus, testăm cât de aplicabilă parabola (III) este mai departe de 70°/o. Dă 5 = 8599,0 la 75°/0, iar media din observații este 8601,4, diferența =1,4 nu depășește erorile posibile și chiar și numărul rezultat este foarte aproape de media din definițiile lui Squibbs și a mea = 8599,3. Pentru p = 80°/o (III) dă 5=8476,0, deși diferența față de medie (8479,8) este destul de semnificativă, egală cu 3,8, nr.

1 În căutarea anterioară, ca să spunem așa, de probă pentru parabole, isho? casa deservita (§ 80) ud. greutatea apei si apoi bd. greutate 46% și alcool anhidru, dar testul a arătat că cel mai bine este să începeți cu cea mai lungă parabolă, unde există cel mai mare număr de soluții bine definite.

2 Pentru p = 100, această parabolă dă j? = 7959,9.

3 Primit ud. greutatea este in total acord cu cea constatata de VDOIU 9266.5.

48*

numărul obținut este foarte apropiat de cel găsit de Squibb, 8476,8 și, prin urmare, este admisibil, cu atât mai mult cu cât a fost găsit prin experimentare, ceea ce demonstrează clar că parabola (III) merge mai departe de până la 70%,1 și, prin urmare, se poate presupune că compusul 2C2 este limita sa * * H6O-|gH2O. = 83,63, cu el dă s = 8384,9. Dar numărul rezultat nu poate fi de încredere, deoarece deja la 80% a existat o abatere de la medie și trebuie să ne gândim că adevăratul oud. greutate la .p - 83,636 mai mult decât cea găsită de aproximativ -|-3.

Convins, pe de o parte, că parabola (III) nu ajunge în niciun caz la alcoolul anhidru2 și, pe de altă parte, că este aplicabilă la 75 și 80%, a fost necesar să se afle unde este sfârșitul aplicabilității. ? La 90% (III) dă un alt număr posibil de 8222,6, deoarece media experimentelor este 8225,0, iar Squibbs da 8222,7. La 95% parabola (III) dă 8092,5, la 100% 7959,9. Ambele numere, în special ultimul, sunt atât de îndepărtate de medii (8086,9 și 7936,3), încât limita de aplicabilitate trebuie căutată aproape de 90%. Calculând de fiecare dată prin metoda celor mai mici pătrate, obținem:

1) luând, ca mai sus, date de la 50 la 70%:

s \u003d 10160,6 - 17,264r - 0,04743 / A

Eroarea medie aritmetică (indiferent de semn) Δ = 0,24, rădăcină pătrată medie δ = +0,8. La 50% s = 2178,8, la 100% s = 7959,9.

2) Preluarea datelor de la 50 la 80%:

5 \u003d 10191,9 -18,344r - 0,03823r2:

A = 0,31, 5=+1,5; 50% = 9177,9; 100% = 7975,2.

1 Cauza tuturor acelor îndoieli în această împrejurare, cărora le sunt consacrate cele două paragrafe precedente, a fost numărul greșit găsit pentru ud. greutate la 46%. Dezvoltând acest exemplu, am avut ca obiectiv nu numai să indice calea pe care am mers și să recomand să merg, dar am vrut și să ajut la întărirea încrederii în ipoteza principală despre simplitatea derivaților între limitele anumitor compuși chimici prin analiza detaliilor.

2 Pe lângă cele date mai sus, m-am convins direct de acest lucru, luând toate
date de la 50 la 100%. Cea mai probabilă parabola a dat mari abateri, ajungând până la 13 în bătăi. greutate.

3) Preluarea datelor de la 50 la. 85%:

s = 10166,6 - 17,549r - 0,04433r2:

A = 0,46 5 = ±2,1; 50% = 9178,4; 100% = 7968,4.

4) Preluarea datelor de la 50 la 90%:

s \u003d 10157,9 - 17,252r - 0,04677 /? 2:

A = 0,98, 5 = +3,2; 50% = 9178,3; 100% = 7965,0.

Mergând și mai departe, abaterile cresc puternic, iar, din totalitatea calculelor derivate, cred că aplicabilitatea parabolei (III) este limitată la între 85 și 90%. Motivul principal pentru aceasta este indicația că în calcul, inclusiv 90% (4), se observă o schimbare rapidă a semnului abaterilor
și anume între 85 și 90% și anume ultima formulă dă:

La 75 s = 8600,980 8478,485 8353,590% 8226,3

Media observațiilor 8601.48479.88354.88225*0

Diferența . · . . . -0,5-1,4-1,3+1,3

Aceste diferențe sunt, desigur, mici în sine, dar rapiditatea schimbării indică faptul că parabola (IV) a trecut deja (III) între 85 și 90%, iar micimea abaterii depinde doar de faptul că ambele parabole (III) și (IV), așa cum am făcut deja văzute mai sus (§ 83), se întâlnesc într-un unghi foarte ascuțit.

În spațiul dintre. 85 și 90% provin din cele mai simple determinări ale compoziției 3C2H6OH2O, care corespunde la 88,462% și, până nu există alte indicații, consider intersecția parabolelor (III) și (IV) la acest procent.

§ 85. Deci, de la 46 la 88,46% din bătăi. greutățile corespund unei parabole:

$ \u003d 10166,6 - 17,549r - 0,04433 / A

P Media observațiilor Parabola (w) RS Media observațiilor Parabola (Pi)

460/0 -9265,670%8719,58721,0

50 9179..09178.4758601.48601.1

55 9067.49067.3808479.88479.0

60 8953.88954.1858354.8.8354.7

65 8838.68838.688.462-8267.4

Abaterile de la medii sunt în general foarte mici, doar la 70% diferența este de 1,5, dar aici, evident, motivul constă în bătaia prea joasă. greutatea acestui alcool, derivată din datele Squibb. Dacă luăm direct media restului, obținem 8720, iar definițiile lui Gilpin, calculate în funcție de totalitatea informațiilor despre compoziția

alcoolului său original, dau același număr 8721, care dă parabola (III). Mai mult, pentru 65 și 75% nu există abateri apreciabile și, în consecință, la 70% media din observații (8719,5) este puțin de acord cu restul datelor.
; Convingerea corectitudinii parabolei (III) crește atunci când observăm că (§ 78) mediile pentru 50, 55 și mai ales pentru 60% sunt foarte de acord cu ultimele observații și sunt exprimate prin parabolă (III) cu toate acuratețe la care doar se poate aștepta. Inutil să spun că și derivatele sunt mulțumite de concluzia făcută cu toată acuratețea posibilă.
În consecință, parabola (III) ca cea mai lungă (lungime aproximativ 40%) și stabilită cu precizie ar trebui luată ca cea inițială.
Parabola (IV) este acum ușor de determinat luând acel ritm. greutatea (8267,4) pentru alcoolul de limită (88,462%), care dă parabola (III):
s = 7936,7 ψ 30,92 (100 - p) - 0,1957 (100 - p)2 sau
$ = 9071,7 + 8,22r - 0,1957r2:
P= 88,462
Media observațiilor s =8267,4
Așezarea 8267.4
90 951000/o
8225.0 8086.27936.6
8226.3 8086.47936.7
Deoarece la calcularea parabolei (II) (§ 81) coeficientul B la p2 a ieșit (-0,1959) aproape la fel ca aici, îl iau în ambele parabole (II și IV) la fel și egal cu -0,1958 și calculez pentru datele ambelor parabole s - Bp2 - C Ar. Deci, obținut pentru regiunea parabolei (IVU la procentele de mai sus:
s + 0,1958p2 = 9799,6, 9811,0, 9854,098,94,6

Prin urmare, luând primul număr (așa cum corespunde punctului de intersecție) ca neîndoielnic, obținem:
$ = 9074,9 + 8,192/? – 0,1958/?2 (IV)
sau
$ = 7936,1 + 30,968 (100 - p) - 0,1958 (100 - /?) 2: -
p = 88,462
Dat 8267.4
Calculat (IV) 8267,4
90 95100%
8225.0 8086.9 7936.6
8226.2 8086.17936.1
Oud. greutatea alcoolului anhidru s-a dovedit a fi foarte apropiată de medie, iar derivata la p = 100 se dovedește a fi = -30,97, adică foarte aproape de ceea ce ne-am putea aștepta (§ 78).1
În același mod ca și pentru (IV), procedăm în regiunea parabolei (II) și studiul intersecției dintre (III) și (IV) a arătat că parabola (II) nu depășește 15 ° / 0 , și de aceea am acceptat în cele din urmă ipoteza că punctul de intersecție real (II) m(I) este compusul C2H6O-f-12H2O, care corespunde cu p= 17,557. Dau expresia rezultată pentru parabolă și „compararea citirilor acesteia cu concluzia medie a observațiilor:
$ = 9868,4 - 4,0975/? – 0,1958/?2: (II)
R Dan zCalculat (II) zRDan cCalculat (II) 8
17,557% 9736,135%9484,49484,1
20 9707.99708.1409389.69391.2

25 9644.39643.6459287.89287.5
30 9570.29569.3469265.69265.6

În raport cu parabola (II), care ocupă aproape aceeași lungime cu (III), consider util să remarc: 1) că ecuația ei dată în § 81 (s = 9869,4 - 4,128/? - 0,1959/?2) și găsit direct conform datelor, împreună cu ecuația parabolei (III) ($=10166,6 -

1 Conform (IV) la p = 80% s = 8477 în loc de 8479 conform (III), exact conform (III) pentru 90% s = 8228 în loc de 8226 conform (IV). În ambele cazuri, diferența este mică, ceea ce depinde de faptul că ambele parabole între 80 și 90% se intersectează de două ori și, prin urmare, aici dau valori aproape identice ale sp. Vysoch.

- 17.549r - 0.04433/?1 2), găsită și fără ipoteze suplimentare, arată că nu există un punct de intersecție pentru ambele parabole, iar în jurul valorii de 44-46°/0 se apropie unul de celălalt aproape până la atingere. Lăsând cazul în această formă, ar trebui să recunoaștem la ud. sunt dezvoltate greutăți de soluții, iar acest lucru este inacceptabil cu stocul actual de date, deși nu este imposibil și, poate, este realizat în natură. 2) Cel mai potrivit în multe privințe, judecând după stocul de date disponibile, locul de intersecție a acestor două parabole ar putea fi recunoscut ca un alcool care conține aproximativ 44-46 ° / 0, dar recunoașterea intersecției la 46 ° / 0 , adică în acel punct , în care, judecând după totalitatea datelor, are loc cea mai mare compresie1 - nu implică, după cum vedem dintr-o comparație a experimentului cu calculul, la consecințe care sunt observații inadmisibile sau contradictorii. 3) Acceptarea identității lui B2 cu B4 sau a coeficientului la p2 pentru parabole (II) și (IV) constituie a doua ipoteză care stă la baza parabolei (II), dar nici nu a provocat abateri de la realitate și, prin urmare, ambele ipoteze (intersectia cu W = 46°/o si B2 = B4) poate fi considerata justificata.2 4) Nai

1 Nu mă întorc la întrebarea poziției sale în acest studiu, nu numai pentru că am considerat-o mai devreme (Combinarea alcoolului cu apă, 1865), ci și pentru că consider raporturile de volum mai puțin instructive decât raporturile de greutate - în primul rând, doar claritate.

2 Dacă nu pentru a face ipotezele de mai sus, treaba ar fi mai ușoară și acordul ar fi puțin mai mult, dar în noua zonă pe care o testez, m-am hotărât acolo unde este posibil, fără a încălca propoziția de bază (derivatele lui dsjdp sunt simple), pentru a testa tot ceea ce mi s-a părut ipoteze valabile, dar nu le țin, ci doar experiență sau încerc. Voi aminti, de exemplu, două mostre, nu fără, poate, câteva valorile. Pentru mai multe parabole cu cele mai mici pătrate, am determinat următorul termen cu p3 și s-a dovedit întotdeauna că introducerea lui a schimbat mărimile lui y. pondere numai prin valori mai mici decât posibilele marje de eroare. De asemenea, am încercat să înlocuiesc colecția a două parabole de ordinul doi cu o parabolă de ordinul al treilea sau al patrulea, dar precizia nu a crescut, ci a scăzut, s-a pierdut toată simplitatea și s-a remarcat empirismul simplu al formulelor. Deci, la un moment dat m-am gândit că în alcool există un singur compus cu apă, C2HvO + 3H2O, și m-am gândit să găsesc o parabolă din apă până la 46%. Și fără asta, prezentarea mea merge

s-a obţinut o abatere mai mare de la medie la 40%, dar aici este egală cu 1,6 iar sp calculată. greutatea (9391.2) este aceeași cu cea obținută de Fones și de mine. 5) Pentru 17,557%, parabola rezultată dă s = 9736,1, adică aproape la fel ca și înainte (§ 81).
Luând acest ud. greutatea si ud. greutăți la 10 și 0%, obținem un coeficient la p2 sau B = 0,1972. Este atât de aproape de coeficientul negativ B acceptat în parabole (II) și · (IV)Г încât am decis să-i dau și aici valoarea 0,1958. Apoi a fost o parabolă
s = 9991,6 - 17,99r -0,1958r2: (I>
p= 05101517,557%
dat s = 9991.69904.19831.29768.49736.1
Parabola (I)s = 9991,69906,5-9831,39765,89736,1
Dacă pentru 15θ/o obținem UD. greutatea mediei, apoi aceasta și a trebuit să aștepte (§81), iar până la 5%, aici abaterea nu poate fi considerată mai mare decât posibilele erori, mai ales că pentru această soluție, ca și pentru 15%, nu există definiții cele mai noi, și singura din această zonă, o astfel de dată (Dupre și Page pentru 10% = 9830,8) este în acord excelent cu calculul din parabola găsită.
lung, dar dacă ar fi descris toate încercările făcute, câștigul în claritatea prezentării cu greu s-ar fi întâmplat. Desigur, gândirea umană nu poate merge mai departe decât pe căile erorilor, inducțiilor, chiar și erorilor de gândire conduc atât la adevăr, cât și la convingere, dar totuși este la fel de nefondat și de zadar să le descriem, cât să justifice educația asupra clasicismului. , ale cărei erori și falsitatea fundamentală demonstrată de căderea imperiilor clasice și de dominația creștinismului pe solul clasic al dezvoltării chiar a acestui clasicism și, în cele din urmă, de dezvoltarea științelor exacte, care, renascând, au început deschis în persoana lui Descartes și Galilei să lupte cu începutul gândirii clasice, deși au moștenit multe de la el, ca un nou legământ din vechiul. Nu se poate ajunge la adevăr fără erori, ele sunt chiar instructive, dar, pur și simplu vorbind, instructivitatea lor este cu atât mai mare, cu atât mai scurtă este demonstrarea greșelii lor și cu atât mai clară și mai detaliată demonstrarea acelui adevăr, care singur duce la adevăr. Aceste concepte sunt adesea trecute cu vederea și din asta se dezvoltă mult rău, apoi se cheltuie mult timp și efort pentru a-l lupta.

§ 86. Când ne-a devenit cunoscut cu suficientă certitudine chiar parabolele care exprimă ud. greutăți între aceste limite,
ds
Rectitudinea derivaților (depuși pe ordonate) ai soluțiilor de alcool, a căror compoziție se exprimă în procente în greutate p (depuse de-a lungul absciselor).
parabolele alcoolului corespund la patru derivate \u003d A -\-2Bp,
"și anume:
(I) g = _17.991 ψ o.3916r. De la 0 la 17,556%. (II) %¡- = -4,0975 - 0,3916r, De la 17,556 la 46%.'
(II) = -17,549 - 0,08866r. De la 46 la 88,462%.
(IV) ^=4- 8,192 - 0,3916r. De la 88.462 la 100%
Sunt prezentate în diagrama atașată. Neconsiderându-le expresia finală a realității, le prezint ca prima încercare integrală, ca un experiment, supusă îmbunătățirii ulterioare și evaluării detaliate a fiecărei părți individuale. Când derivatele ^ sunt exact cunoscute,

atunci trecerea la ud. greutăți sau ^ găsirea constantelor integrale C va fi simplă, pornind de la

bate greutatea apei, deoarece la p = 0 prima parabolă dă $0 (greutatea specifică a apei), iar când prima parabolă este cunoscută, va da C pentru a doua parabolă, deoarece la compoziția limită ambele parabole dau același sp . greutate. Deci, toate constantele pot fi determinate de bătăi. greutatea apei, dacă este cunoscută compoziția soluțiilor limitante. Prin urmare, întregul interes al cazului constă în derivatele sale. Acum ne vom opri asupra lor.

Având în vedere faptul că alcoolul în toate proporțiile dă cu apă solutii, batai ale căror greutăți sunt mai bine determinate decât soluțiile oricăror alte corpuri, și chiar cele care au un limitat solubilitatea, „ds și rectitudinea derivatelor se dovedește a fi aici este clar aplicabil, dacă permitem trei conexiuni foarte compozitie simpla:

15°

3 :1 sau C2H60 + HI sau 88,462%; $ -jõ \u003d 8267.4 1: 3 "C2H" O + ZH2O "46.000" 9265.6

1:12" C2HIO + 12H2O" 17,557 " 9736,1,

prin prisma acestui fapt, am decis să testez acele ipoteze secundare care au fost acceptate mai sus, pe lângă ipoteza principală, asupra alcoolului.

V dsΛ V

despre simplitatea derivatelor și anume: 1) ipoteza decalajului derivaților cu anumiți compuși, dintre soluțiile existente, în care în bătăi. nu există întrerupere a greutăților și 2) ipoteza simplității relației sau egalității uneia sau a două constante de parabole diferite s = C Ap -\- Bp2 corespunzătoare diferitelor zone de soluții. Pentru a Pentru a merge absolut ferm în testarea acestor două ipoteze, trebuie mai întâi să rezolvăm următoarea întrebare algebrică:

Având în vedere o parabolă s = C Ap-\-Bp2, unde s și p sunt variabile, aplicabile de la pγ la p2 la un fenomen natural real cu precizie Δ. Întrebarea este: cât de mare va fi modificarea în C, A și B dacă, în limita indicată, modificările în s nu depășesc ± Δ?

Nu am rezolvat această întrebare în formă generală prin metode cunoscute de analiză matematică1, dar poate fi rezolvată cu ușurință pentru scopul nostru,

1 Profesorul Markov mi-a transmis în ultimul timp, după ce încercările mele personale fuseseră deja exprimate în forma în care sunt prezentate în text,

cu câteva observaţii şi presupuneri speciale. În primul rând, trebuie remarcat faptul că măsura erorii admisibile Δ în definițiile ud. greutatea nu poate fi cunoscută exact, unu

o rezolvare completă a întrebării, și consider că este de datoria mea să-i exprim profunda recunoștință față de acesta pentru oportunitatea de a-și comunica cercetările într-un rezultat care poate avea aplicare practică directă la o analiză detaliată a relațiilor întâlnite în studii precum al meu. Profesorul Markov pune problema în forma următoare. Având în vedere parabole y = CAxBx2 și Yi = C1-\- Arx 4-Bp;2, yi - y mai mic decât Δ și nu mai mult decât - Δ, adică Cx - C, Aγ - A și Br - B.

2
Pentru rezolvare se presupune
a?2 - χι χ2 H- X1
și β = - __χ^ . În cazul nostru particular, când x sunt procente și pre-
Cazurile sunt procentele de alcool din anumite soluții pe care le recunoaștem, valoarea lui β este întotdeauna negativă și în regiunea parabolei (I) = -1, iar în regiunea acesteia din urmă (IV) β = -16,4. Rezultatul investigației profesorului Markov: 1) cea mai mare valoare a lui Oχ este <7 = Δ, cu o valoare mai mare de -1 și o valoare mai mică de 4-1, iar pentru alte valori ale lui β, adică atunci când β2>1 , cea mai mare valoare a lui Cx este O = Δ(2β2 -1). Pentru β = 1, ambele soluții dau Δ. 2) Când β = 0, cea mai mare valoare a diferenței Ag - A este egală cu αΔ, pentru β mai mare decât 0, în αΔ
mai mic de 0,5 (0,5 > β > Δ) it = __ β , când β este mai mare de -0,5, dar mai mic de 0 αΔ
(0>β> - 0,5), atunci este = β, iar când, în cele din urmă, β2 este mai mare decât (±0,5)2, adică β2 > 0,25, atunci cea mai mare valoare a diferenței Aγ - A este ±4αβΔ. Acesta este ultimul caz din exemplul nostru și, prin înlocuirea valorilor lui a și β, obținem (#2 4" X1)
±8Δ* ■ __χ^ , adică exact ceea ce s-a obținut în investigația mea elementară
subiect. 3) Pentru fiecare β, cea mai mare diferență posibilă B± - B este egală cu 2α2Δ. Și aceasta este decizia prof. Markov coincide cu ceea ce am găsit, pentru că, la fel ca acesta, dă cea mai mare diferență B± - B (am 8Δ
notată cu b) ^χ·__>2 În ceea ce privește diferența C1 — C, cea mai mare (Я72 4- #ι)2 Δ valoare, conform cercetărilor profesorului Markov, = 2
_ ^2 d în aceea că
caz, care există în ultimele noastre trei parabole, prin urmare, este în perfect acord cu concluzia mea, dacă îl reprezentăm sub forma (i? 2
I Qx Xu i * E2)
\u003d Δ 2 (-----1 2) 2 - Y-. Comparând concluzia mea specifică cu cea generală trasă de
prof. Markov, vreau să-mi susțin concluzia cu o teorie generală a subiectului, cuprinzând toate cazurile posibile care se pot prezenta în cercetare.

observatorul și în soluția dată unul, iar în alte privințe altul; din abaterea de la medie nu este posibil să se extragă un concept de încredere al valorii Δ, deoarece numărul de date suficient de bine aranjate este mic și eroarea proprie nu poate fi determinată cu fermitate. Prin urmare, valoarea lui Δ poate fi apreciată doar cu o aproximare aproximativă sau în termeni generali. Deci, în valorile medii ale § 78, nu se poate aștepta o eroare medie mai mare decât Δ = +3, dar probabil nu este mai mică de ±1 și, prin urmare, presupunând Δ = -|“2, vom avea unele idee despre ordinea erorii, dar nu despre dimensiunea ei adevărată. Dacă, în același timp, presupunem că în limitele lui px și p2 diferența noii valori s atinge maximul +Δ într-o direcție, iar la mijloc, adică la ((Pi + P2) θ 5 această diferența este, de asemenea, cea mai mare, dar în cealaltă parte, adică egală cu ψΔ, atunci vom avea una dintre cele mai mari modificări ale curburii parabolei și, în consecință, a constantelor C, A și B, iar în această

ipoteză este ușor să găsești ce modificări li se fac apoi. sau cu la ±Δ
(p1 2 +   + P2) "l
-----7-----------, modificare în A sau (Pi - P2)2
(t?i –I– p2)   tiíg*
și \u003d -, - J ', iar schimbarea în B sau b va fi din nou cu același semn ca schimbarea în C și, din nou, ca și în celelalte, numitorul va fi pătratul diferenței dintre limite, și anume b \u003d ± 8Δ ?
Aici, este cel mai important pentru noi să remarcăm că modificările constantelor C, A și B sunt proporționale cu Δ și invers proporționale cu pătratul diferenței limitelor, adică vor fi cu atât mai mari, cu cât este mai mare. eroare, dar scad foarte repede pe măsură ce diferența dintre limitele de aplicabilitate a parabolei crește și astfel cu cât este mai precisă
1 Această concluzie se bazează pe soluția a trei, în funcție de condiția problemei, egalități   :
±Δ = c ap% bp%. În această soluție, însă, imposibilitatea unor abateri și mai mari rămâne nedovedită și, prin urmare, este necesară o soluție riguroasă. „Cea furnizată de prof. Markov arată că în cazul nostru particular, când β este negativ și mai mare decât sau = -1, soluția noastră este exactă, dar pot exista cazuri când nu va fi aplicabilă. asta va fi cu =

regiune parabolică. Dacă facem altul, de exemplu, într-o limită, să spunem:
-Δ, iar la mijloc 0, atunci obținem; d = 0. Dacă mai acceptăm ceva determinat, cu cât ipoteza individuală este mai mare, modificarea -|-Δ, în celelalte c \u003d ± D (rg + p2) . a= +Δ2
P1 - P2 'P1 - P2
alte ipoteze, toți obținem, în special pentru B, modificări care sunt în mod evident mai mici decât în prima ipoteză, iar dacă luăm Δ \u003d 2, atunci nu există nicio îndoială că valorile lui B nu vor diferi ± 8Δ diferă de ceea ce a fost găsit mai devreme cu mai mult decât valorile - p<)2 sau * + 16(pt - p2)2. Dacă cunoaștem limita modificărilor în B, vom afla și posibile modificări ale altor constante.
Să aplicăm aceste concepte la rezolvarea întrebării: Existing-t.   dsq dacă există discontinuităţi în derivaţii rectilinii ai alcoolului. Să luăm parabola (III) drept rezultat, ca fiind cea mai extinsă și, prin urmare, cea mai * precis determinată, judecând după cele de mai sus (ργ - p2 - pentru aceasta *
Û? V
cea mai mare valoare). Evident, în regiunea sa = -17,549 - -0,08866 r, și deoarece eroarea în determinarea B, sau -0,04433r
-g-¡I}/\
nu depășește pentru Δ = 2, p1 = 88,5 și p2=46 valorile ^ j2 =
= + 0,008859, prin urmare la 2V poate ajunge la +0,01772. Cu această modificare a înclinării derivatei, evident, nu se poate păstra constanta ei A. Dar modificarea generală în A și 2B nu poate modifica suma derivatelor cu mai mult de ± 2Δ, deoarece altfel ar fi ud. ponderea s-ar modifica pentru procente marginale cu mai mult de Δ și, prin urmare, cea mai simplă presupunere care trebuie făcută este că derivata rectilinie, schimbându-și panta, își va păstra poziția inițială în mijloc, adică A B (pL - \ - p2) = A a -[-(B -[-b)' (p1-[- p2), deci a - -b(pl -|- p2) = 1 - -|-1,192   . Prin urmare^
derivatul (III) poate varia de la -18,7 -O.Iobr la -16,36 -

1 Această valoare a lui a este exact aceeași ca în cazul precedent.

-0,071 p.1 * III Dar dacă apare o astfel de modificare, atunci totuși, în limitele px și p2, modificarea derivatei nu poate depăși -¡-Δ. Astfel, la 46°/0 ambele limite extreme de variabilitate posibilă dau valori apropiate ale lui ^. Limita inferioară dă -23,6, iar cea mai mare 19,6 și conform formulei reale (-17,549 - 0,08866r)
= -21,6, prin urmare, este clar că abaterile în derivată nu pot fi mai mari decât + Δ. Acest lucru poate fi verificat prin mutarea originii coordonatelor în px și p2. Prin urmare, poate fi luată ca o lemă: Dacă variabila (greutatea specifică) y este exprimată prin parabola y \u003d C-\- Ax -|- Bx * din variabila (compoziția procentuală) x, cu o precizie de Δ , atunci derivata A - [-2Bx este exprimată cu aceeași precizie Δ. Prin urmare, în exemplul nostru, acuratețea cu care este cunoscută derivata nu este mai mare decât acuratețea cu care este cunoscută ritmul. greutate. Cu alte cuvinte, numai acele discontinuități în derivatele rectilinie care sunt prea de două ori mai mari posibil în sp. greutatea erorii, poate fi recunoscută ca neîndoielnică. Astfel, discontinuitatea la »H_2SO_4 atinge o valoare de la -20,4 la -|-129r, deci = 149, iar eroarea sp. greutățile aici nu sunt mai mari de +2; prin urmare, acest decalaj este de netăgăduit. Să vedem, care sunt mărimile discontinuităților în alcool. Notăm mărimea golurilor după cum urmează: trecerea de la apă la limita de aplicabilitate a unui pa-ds dat
lucru, determinăm cu ea și scădem această valoare din led-ds -o ranguri cu aceeași limită obținută, dar corespunzătoare unei parabole diferite. Deci, de exemplu, de-a lungul parabolei (II) la 46°/0, ds \u003d -22,06 și, conform (III) \u003d -21,62, prin urmare, decalajul \u003d 4 "0,44. Valoarea sa este în mod evident mai mică decât posibilele erori în determinarea greutății specifice și, prin urmare, acest decalaj nu poate fi recunoscut ca fiind, fără îndoială, existent.
,
și puteți modifica coeficienții astfel
1 Calculul efectiv efectuat la paragraful precedent,
arată că, de fapt, derivatul nu a trecut niciodată în domeniu;
III valori limită specificate.

parabole (II) și (III), că va dispărea complet și prin asta nu va fi introdus în oud. scale de eroare sensibilă. Această remarcă este cu atât mai adevărată pentru prima discontinuitate, corespunzătoare lui C_2H_6O-J-$12H_2O$, deoarece conform parabolei (I) aici ^ = -11,116, iar după (II) = -10,974, deci, mărimea discontinuității. este doar -0,15. Pentru a treia soluție definită $3C_2H_6O$ -|- H_2O • ambele derivate sunt -25,39 și -26,45, mărimea golului, aici = 4-1,06, iar deoarece eroarea în sp. greutatea ajunge în această regiune probabil nu mai puțin de 1, atunci acest decalaj nu poate fi considerat neîndoielnic.
Într-un cuvânt, în limitele de acuratețe ale definițiilor existente pentru alcool, s-ar putea să nu fie posibilă recunoașterea discontinuităților în continuitatea derivaților rectilinii și atunci în loc de discontinuități se vor obține fracturi în derivații rectilinii. Ipoteza noastră principală

o astfel de presupunere nu încalcă și, prin urmare, să ne uităm la consecințele care vor apărea dacă presupunem: 1) că ds rectilinie derivatele se intersectează (nu există discontinuități) și 2) că locul intersecției lor corespunde acelorași conexiuni definite la care se intersectează parabolele înseși.1
În acest sens, să examinăm în primul rând punctul de întâlnire al parabolelor (II) și (III), legate de p = 46, și să presupunem că (III) este exact cel pe care l-am găsit mai sus: s = 10166,6-17,549 p - - 0,04433p2 și să căutăm a doua parabolă s = C2->- A2p-\-B2p2 sub ipotezele indicate. Deoarece parabolele se intersectează la 46°/0, este evident că atunci b.p. greutățile sunt aceleași, prin urmare, 9265,7 = C2 4" + B2 2116. Derivată la 46°/0
de-a lungul parabolei (III) \u003d -21,6233, iar dacă derivatele se intersectează la 46 ° / 0, atunci A2 4-B2 92 \u003d -21,6233, din care determinăm A2 și introducem în egalitatea anterioară: 10260,4 \u003d C2 - B2-2116. Luarea (§ 78) bătăi. greutate la 20?/o și înlocuind valoarea lui A2, obținem
1 Prin urmare, recunoaștem și absența unei discontinuități în schimbarea bătăilor. ponderi, dar nici acest lucru nu poate fi considerat încă riguros dovedit și general, deși acest lucru este mai probabil decât presupunerea unui decalaj în variația derivatelor.

o altă egalitate * 10140,4 \u003d C2 - B2-1440, iar din aceasta și egalitatea anterioară B2 \u003d -0,177. Luând bătaie. greutate pentru 30%, obținem B2 = - 0,036. Luând bătaie. greutate pentru 40%, obținem B2 = , = -0,164. Deoarece valoarea lui B variază foarte mult și nu rămâne constantă, este evident că ipoteza testată nu a supraviețuit. În consecință, acum nu există niciun motiv să presupunem că în loc de ruperi în continuitatea derivaților, doar fracturile acestora, deși în soluțiile de alcool pauzele sunt mici. Acest lucru poate fi verificat în multe alte moduri. Deci, am încercat să iau valorile medii ale derivatelor la discontinuități1 și apoi am testat ipoteza unică a absenței discontinuităților în întreaga derivată (de la 0 la 100%)2 * și am venit cu rezultatul
1 La 17,56%, derivatele pentru (I) și (II) sunt atât de apropiate încât aici presupunerea unei fracturi la locul rupturii este destul de posibilă.
2 Sub această ipoteză, am urmat două căi. Cu una, a compilat 12 ecuații cu 12 coeficienți a patru parabole, și anume 6 ecuații au fost compilate direct în funcție de bătăi. ponderi pentru 0, 20, 40, 60, 80 și 100%, 3 ecuații se obțin din intersecția parabolelor la plt p2 și p3 (procentul anumitor compuși) și trei din intersecția derivatelor din aceste puncte. O altă metodă de calcul am bazată pe faptul că în baza ipotezelor de mai sus ud. greutatea este suma anumitor integrale:
Pi 'RzRz
s — SQ + J Mi + 2Bx) dp ψ J (A2 + %B2p) dp + j (Л3 -f- 2B3p) dp ψ
o Pз
100
+ j Mé + 2B4p) dp,
Pз
unde s0 este ud. greutatea apei, iar integrala completă (până la 100) va da bătăi. greutatea alcoolului anhidru. Pentru a determina coeficienții doriti au fost luați la p2b p3 și la 100% sp. ponderi și derivate. Ambele metode de calcul au dat rezultate apropiate și au

arătat că, abateri în bătăi. ponderea pentru valorile intermediare (neluate în considerare) ale lui p se dovedesc a fi mai mari decât poate fi permisă de limita posibilelor erori, dar dacă permitem o eroare de până la dz3 sau 4, atunci ipoteza poate fi acceptată. Nu am îndrăznit să fac o astfel de presupunere, dar nu îndrăznesc să resping brusc posibilitatea aplicării ei. În orice caz, există locuri, de exemplu, la pi = 17,56% (pentru acid sulfuric la $H_2SO_4H_2O$), unde și acum este posibil să se aplice în siguranță ipoteza, dar din lipsa flOKasáTettbÇTBa exactă și a generalității, cred că soluția acestei întrebări ar trebui lăsată pe seama cercetărilor viitoare.

că, recunoscând eroarea în bătăi. greutăți și derivate nu mai mult de ±2, acum este imposibil să se permită continuitatea (absența pauzelor) chiar și pentru soluțiile alcoolice. Cu toate acestea, principalul motiv pentru asumarea golurilor este H_2SO_4 atunci când intră în combinație cu apa și cu SO_3. Aici, poate, nu este de prisos să menționăm că etilena C_2H_4 și eterul $(C_2H_5)_2O$ se referă la alcoolul C_2H_6O în același mod ca anhidrida sulfuric SO_3 și acidul pirosulfuric $(SHO_3)_2O = H_2SO_4SO_3$ la acidul sulfuric H_2SO_4, deși aici capacitatea de reacție directă cu apa, pe care etilena și eterul nu o au deloc. Dacă se adaugă eter la alcool (greutatea specifică la este aproape de 71401, atunci greutatea specifică s-ar modifica atât de mult odată cu creșterea conținutului de eter încât, exprimând compoziția în procente de alcool, așa cum se face în ds sulfuric
acid, ne-am apropia de -36, iar spre apă ds
cu alcool anhidru aproximativ -31. În consecință, discontinuitatea în alcool va fi mică chiar și atunci când trecem la eter, adică la o astfel de soluție de anhidridă la care ds.
Acidul sulfuric are o discontinuitate mare. Pe baza acestor considerații și încercări, cred că trebuie recunoscut chiar și pentru spirit
ds
derivate, deși aceste discontinuități sunt de dimensiuni foarte mici. Dacă acesta este alcool și acidul sulfuric față de apă este complet, singura diferență va fi că: 1) acidul sulfuric este mai greu și alcoolul este mai ușor decât apa, 2) acidul sulfuric are o afinitate mai mare pentru apă decât alcoolul și 3) * compușii cu apă, formați din ambele substanțe, au o compoziție particulară, specială. Dar dacă se poate spera că trihidratul și compușii similari ai acidului sulfuric cu apă, care încă nu sunt izolați, vor fi obținuți ca compuși definiți independenți la o răceală semnificativă, atunci această speranță există și în raport cu compușii $C_2H_6O12H_2O$, C_2H_6O C-$3H_2O$ şi $3C_2H_6O$ H_2O. Prin urmare, consider că este foarte util să fac experimente de acest gen, dacă am ocazia să am sub
soluţii existenţa discontinuităţilor
concluzie recunoaștem, apoi relația de paralelism

mâinile, tot ceea ce este necesar pentru a menține pentru ceva timp temperaturi scăzute constante, până la aproximativ -120-130 °. După semnificația a tot ceea ce vedem în soluții, trebuie să ne gândim că nu sunt altceva decât produse de disociere sau descompunere a câtorva

compuși specifici care se află în soluții și, prin urmare, acești compuși trebuie izolați din soluții în condiții care încalcă disociere, adică la temperaturi scăzute.
§ 87. Dacă alcoolul (greutatea specifică ne referim la sj), dizolvându-se în apă (greutatea specifică 0 $), și-a schimbat densitatea proporțional cu conținutul său, pe care acum îl vom exprima prin P \u003d, atunci greutatea specifică
s-ar schimba în linie dreaptă :
iar derivata ar fi egală cu constanta - ($0 - ^) = -9991,6-) -7936,6 = -2055. Dar, în realitate, derivata este sau mai mult decât aceasta, până la punctul în care la Pr sau C2H6O 12H2O it = -1105, apoi sub ea până la punctul în care la P = i it = -3097. Media generală reală, desigur, va fi -2055, dar media celor două valori limită indicate diferă puțin de aceasta, deoarece = -2101. Dacă, pe de altă parte, ne imaginăm că alcoolul se dizolvă în apă fără compresie, adică dacă va fi
la * P, I-P 1 10000
egalitatea este stabilită: -----------= - sau s =, , η D , το
r ¿4 1 s0 s1 0008 + 0,2592 P '
derivata ar fi egală cu 0008P) * 1 și, prin urmare, la P \u003d 0 (apă), g ar fi \u003d -2588, iar la P - i (alcool) ar fi \u003d \u003d -1633.1 În realitate, vedem cu totul altceva: cu apă, derivatul este de aproximativ -1800, iar cu alcoolul aproximativ -3100, dar adevăratele valori ale derivaților, care se modifică odată cu conținutul de alcool, reprezintă valori. de aceleași ordine ca și q mai sus calculat. Această împrejurare are semnificația ei, arătând că forțele acționează în soluții care sunt slabe în comparație cu forțele chimice obișnuite și își pierd puțin rezistența mecanică. Acest lucru poate fi verificat cu ușurință luând datele lui Dupré și Pedge pentru compresibilitatea (§ 75) a soluțiilor care conțin de la 50 la 80% alcool (de la.
1 Media acestor limite = 2110 este apropiată de mediile anterioare.
49*

regiunea III), și aplicând aceeași metodă de raționament ca la § 29. Presiunea în atmosfere va fi exprimată pentru 50% 762, pentru 60 ° / 621 "pentru 70% 497 și pentru 80% 350 atm.1 De exemplu, pentru 50% sp . greutate \u003d ± \u003d 9179, compresia pe 1 volum al soluției rezultate va fi (0,0004004 4 "P 0,0000259) s - 1 0,0372, iar raportul de compresie este
capacitate pe' 1,tatm; 0,0000488, prin urmare, compresia în curs corespunde la 762 atm. În regiunea (II), rezultă pentru 20% 569, pentru 30% 835, pentru 40% 865 și pentru 45% 833 atm. Este evident că o soluție care conține aproximativ 40% corespunde cu cea mai mare presiune, dar este și mică, mai mică de 900 de atmosfere și chiar și cu NaCl atinge o presiune mai semnificativă. Forțele de atractivitate slabe nu pot, chiar și cu o compresibilitate semnificativă, foarte mult
________ „M I IOds schimbă densitățile. Din acest motiv, derivatele pentru soluțiile de hyscirt sunt apropiate de media -2055 și depășesc puțin -1/500 și -2500. Din același motiv, probabil, coeficienții parabolici sunt foarte adesea apropiați de valorile indicate.
ranguri. Deci, pentru regiunea (I), dacă în loc de p inserăm o sharabola*, aceasta va lua forma s = 9991,6 - 1799,1 P ψ 1958 P2. Aplicând mai sus de .86) conceptele indicate pentru determinarea mărimii erorilor posibile ale coeficienților parabolici, constatăm că pentru coeficientul la P este posibilă o eroare de până la +91, á at.P2

- până la ±549, dacă în sp. greutatea permite eroarea ±2. Dacă adăugăm 4-91 la -1799 și adăugăm 519 la 4"1058, atunci obținem -1708 și 4~1439, din care putem crede că ambii coeficienți, deși au semnul opus, reprezintă aceeași valoare numerică = B Atunci în regiunea (I) s = $0 - BP-}-
BP2 \u003d iS ~ b - BP (i - P). Dacă ar fi așa, atunci ar fi posibil să se utilizeze factorul P(1 - P) ca produs al maselor care acționează,
! 1 Aceste numere sunt exprimate destul de strâns printr-o linie dreaptă: 1448-13.7r, deoarece dă m dlts p \u003d 50, .60, 70 și 80% din următoarele presiuni: 763, 626, 489 și 352, atm. Prin urmare, la 46% presiune = 818 atm. Este posibil ca în alte zone între anumiți compuși descoperiți în studiul derivaților, să existe și o expresie simplă pentru aceasta și proprietăți diferențiale similare.

deoarece P este masa alcoolului și (1-P) este masa apei conținută în soluție și este rezonabil să ne așteptăm ca, dacă există un efect chimic al apei, alcoolului și câtorva) anumiți compuși între ei în pdsoluţii, atunci în exprimarea proprietăţilor sale va fi produsul maselor care acţionează, pe măsură ce acestea intră în egalităţi ^ exprimând echilibrul chimic. Totuși, pe de altă parte, în regiunea (I) ar trebui să se aștepte apă sub formă de particule de apă, dar alcoolul sub formă de anhidru nu poate fi de așteptat, dar va fi predominant; dacă nu exclusiv, sub formă de particule de limitare pentru această regiune a compusului C_2H_6O $12H_2O$ și, prin urmare, altul ar trebui să aștepte în locul factorului apă (1 - P), deoarece o parte din apă va urca în hidrat. , iar acest lucru ar trebui să conducă la faptul că în loc de o constantă mai mică decât 1, pe care o notăm cu g, și apoi obținem s = s0 - qBP -\-BP\, care de fapt se găsește mai sus, deoarece = 1799, iar 5 = 1958. Astfel, este posibil, deși într-o oarecare măsură, să înțelegem motivul acelei * parabeni dependență personală care guvernează ud. .greutățile soluțiilor și așteptați acele diferențe ale coeficienților la P și P2, care dvs.? curge din observare. Deși, judecând după cele spuse, există puține probabilități de a ne aștepta la aceeași valoare a coeficienților la P și P2, totuși consider că nu este de prisos să demonstrăm prin numere că nu există niciun motiv să admitem această egalitate chiar și în regiunea (I); Făcând ipoteza indicată, dând formulei i forma s = s0 - m-r5P (1 - P) și luând datele medii (§ 78) pentru 0, 5, 10 și 15%;, folosind metoda celor mai mici pătrate, obținem s0 - 9989,7 și B = 1749, dar aceste constante sunt greu admisibile, deoarece dau prea puțină bătaie pentru apă. greutate. Daca ud. pentru a recunoaște greutatea ca 9991,6, m <> formula în mod evident nu este potrivită, deoarece pentru 5% dă 5 = 1837, pentru 10% 5 = 17,93 și pentru 15% 5m = 1745, adică valoarea lui B scade constant. Puteți, desigur, să luați media în funcție de ponderea datelor = 1776,3, dar chiar și atunci (de exemplu, la 5% s = 9907,2) diferența dintre experiență și calcul va fi mai mult decât posibilele erori. Astfel, se poate considera dovedit că coeficienții h-tp A și B din parabola (I) $ = $0 - LP4~5P2 nu sunt egali între ei, și anume, A este mai mic decât B.

Dacă trecem acum la celălalt capăt al soluțiilor, adică la alcool anhidru sau la regiunea parabolei (IV), atunci pentru paralelismul cu

(I) trebuie să exprimăm aici compoziția prin conținutul de apă Q pe unitatea de greutate de soluția. Atunci (IV) va lua forma: s = 79.36.1-|"-|-3096.8Ç- 195802, sau s=s1-]-AÇ-BQ2. În primul rând, este evident aici că semnele de la A și B, așa cum ar fi de așteptat, a ieșit opus și diferit față de (I), deoarece adăugarea de apă (Q) la alcool crește greutatea sa specifică, în timp ce adăugarea de alcool (P) la apă scade. Inegalitatea A și B este foarte semnificativ aici. Dacă permitem o eroare în greutate specifică = ±2, atunci în L poate exista o eroare de până la ±140, iar în B +1212, iar cu o astfel de eroare, A și B pot fi echivalați, și, prin urmare, am considerat util aici să testez posibilitatea unei formule cu Lii egale, adică s \u003d Sj -p B (1 - Q)Q-
Luând datele pentru 100, 95 și 90%, adică pentru (2 = 0, 0,05 și 0,1), prin metoda celor mai mici pătrate obținem $=7935,7-|--|-3209,7 3(1 - Q). Această parabolă oferă pentru alcoolul anhidru o greutate specifică ceva mai mică decât media, dar tot nu la fel de scăzută ca Squibbs Pentru 95°/0, se obține o greutate specifică mai mare (8088) decât media (8087), dar diferența este mică și acceptabilă, precum și iar pentru 90% (medie 8225,0, parabola 8224,6), și prin urmare pentru parabola (IV) putem accepta egalitatea coeficienților la Q și Q2 cu drept mai mare decât pentru (I). Dacă totuși acceptăm valoarea anterioară a constantelor pentru parabolă (IV) și exprimă În modul obișnuit (în p), obținem s = 7935,7 + 32.Õ97P - - 0,32097/?2 În această formă, diferența față de parabola originală (s = 9074,98. 192p - 0,1958/?2) este atât de clar încât un exemplu lateral, pentru a ne asigura că, pe lângă soluția generală a problemei erorilor în coeficienții parabolici,
posibilitatea de a satisface datele medii disponibile prin multe parabole, care dau totuși bătăi aproape identice. ponderi și derivate în zona dată. Deci, cu noua formă a parabolei (IV), derivata la 90% = -25,68, la 100% = -32,10, iar forma sa anterioară va da la 90% = ^27,05, la 100% = 30,97,

diferența ambelor valori \u003d, 4-1,37 și -1,13, adică nu depășește erorile posibile în determinarea experimentală a bătăii. greutăţi şi pro-ds
DERIVATE i ar
Pentru a merge și mai departe în această direcție, totuși, trebuie să trecem de la parabole (I) și (IV), al căror domeniu este mic, la (II) și (III), al căror domeniu de aplicare este mare și, prin urmare, acuratețea determinării. constantele parabolice semnificative, întrucât am văzut mai sus (§ 86) că eroarea lor este invers proporţională cu pătratul diferenţei în limitele de aplicabilitate. În acest caz, în ambele parabole, pornim de la limita lor comună sau de la compoziția corespunzătoare punctului de intersecție a acestora, adică 46 ° / 0 sau P = 0,46. Transferând originea coordonatelor pentru parabolă (III) în acest punct, avem Deoarece acum limita de aplicabilitate a acestei parabole va fi de la {P - 0,46) = 0 la 4 ~ 0,425, atunci erorile posibile în cele trei constante, în ipoteza Δ = 2, sunt: ±2,0, ±37 și ±88 , și prin urmare egalitatea coeficienților de aici nu poate fi în niciun caz. Mai mult, aici ambii coeficienți la gradul I și II s-au obținut nu numai diferiți ca mărime, ci și negativi, în timp ce în (I) și (IV) au avut semne diferite. Parabola (II) la sfârșitul a 46% ia forma Deoarece limitele acestei parabole sunt de la P - 0,46 \u003d 0

la -0,284, atunci cu Δ \u003d 2, erorile de ±2,0, ±57 și ±200 sunt posibile în constantele sale și, prin urmare, egalitatea coeficienților la prima iar a doua putere a variabilei este posibilă aici.
Considerarea de mai sus a fost făcută de mine numai în scopul, în primul rând, de a justifica posibilitatea presupunerii egalității unor coeficienți, pe care am făcut-o la § 85 la derivarea formulelor parabolice și, în al doilea rând, pentru a verifica gradul de generalitate. a presupunerii egalității anumitor coeficienți și, în al treilea rând, să analizeze modalitățile în care este posibilă studierea ulterioară a subiectului, adică obținerea unui răspuns exact la problemă: densitățile apei și alcoolului sunt date și

compoziția acelor compuși specifici care apar între ei, este necesar să se determine bătaia. greutatea oricăror soluții alcoolice. Mi se pare că, odată cu studierea în continuare a subiectului, o astfel de problemă se poate dovedi fie rezolvabilă, fie pusă incorect și în zadar. Prima va fi atunci când întreaga chestiune de dizolvare, chiar dacă este legată de formarea anumitor compuși, se va dovedi totuși a fi în esență pur mecanică, iar a doua se va dovedi a fi atunci când va deveni necesar să se recunoască un efect chimic special. în fiecare caz, între fiecare doi compuși specifici. Aici se află sursele pentru rezolvarea problemei dizolvării. Dar cred că este prea devreme pentru a începe acum, sunt necesare multe date suplimentare și, prin urmare
Las această latură a subiectului până la îmbunătățirile viitoare ale studiului și până la momentul posibilității de a construi o teorie solutii. Ceea ce am găsit nu este altceva decât o ipoteză
".   dș
teza este rectiliniaritatea derivatelor^, și toate
odihnă
o singura data-
ds
discontinuități în limitarea anumitor compuși și uniformitatea anumitor coeficienți; ipotezele nu sunt altceva decât
ca ipoteze suplimentare care sunt în legătură cu poziția principală (directitatea derivatelor), dar sunt atât de independente de aceasta încât modificarea sau chiar eliminarea lor nu poate zdruncina ipoteza principală.
Pe baza a ceea ce am constatat în acest paragraf și în cel precedent, trebuie reținute cele 4 formule parabolice pe care le-am găsit la § 85, deși trebuie văzut că, la studierea ulterioară a subiectului, ele pot suferi modificări semnificative în valorile absolute ale constantelor lor C, A și B cu condiția ca, în cazul noilor abateri constante de la bătăile găsite. ponderile și derivatele în limita de aplicabilitate dată au rămas fără a depăși eroarea posibilă în ponderi. „Presupunând, de exemplu, în anumite condiții, egalitatea constantelor A și B în parabolă (IV), am obținut o expresie pentru aceasta care este complet diferită în aparență decât am adoptat-o. Dintre toate permanentele

judecând după metoda de găsire și dimensiunea regiunii, parabolele constante (III) ar trebui considerate cele mai precise găsite: 5 = 10166,6 - 17,549r - 0,04433/? ER - - 4AZ.ZR'2. Aici, de exemplu, se poate presupune că 4B = A = -1763, deoarece această modificare a

coeficienților influențează doar foarte puțin acordul cu experimentele, dar acum nu există temeiuri solide pentru a face o astfel de presupunere și, prin urmare, ar fi o nouă ipoteză, pentru nimic înclinat. În propriile cercetări, încerc să evit pe cât posibil ipotezele deșarte, pentru că o consider deosebit de urgentă, cel puțin nu o generalizare completă, ci doar primară a faptelor, pe care încă o văd doar la noi doi.
ipoteze testate: în primul rând, în existența între
soluții de „puncte singulare” corespunzătoare anumitor compuși,
iar în al doilea rând, în rectitudinea derivatelor
ds dp*
Poate fi văzut,.
testează și indică legătura lor reciprocă, recunoscând că direct
ness este limitată la anumiți compuși, dar
iar această legătură nu poate fi considerată la fel de neîndoielnică precum, de exemplu, caracterul simplu al derivatelor.
§ 88. Cele de mai sus privesc ud. greutatea soluțiilor alcoolice 15° la . Acum vom trece la schimbarea ritmurilor. greutăți și constante parabolice cu schimbări de temperatură, deoarece pentru soluțiile de alcool există o cantitate suficientă de informații despre aceasta: subiect, deși acuratețea datelor aici nu mai este la fel de mare ca pentru 15 °.
Am prezentat (§§ 71-77) date despre schimbarea bătăilor. greutățile cu temperatură prin formulele St = SQ-\- Apt Bpt2, adică bătăile au fost luate ca rezultat. greutate la 0°=. 50, iar acum să luăm rezultatul bătăilor. greutate la 15°, pe care o notăm, ca mai sus, cu S. Apoi coeficienții de la t și t2 se modifică și în această formă îi notăm cu D și E, adică luăm St = SD (t - 15) - { - £ (£ -15)2. Este evident că S = 50 ψ Ap-15 - | - Bp · 152, că D = Ap-\- BEVR și că E = B^ și de aceea putem studia separat schimbarea W) și E cu o modificare a compoziției, așa cum am studiat mai sus modificarea în S cu o modificare a compoziției.

Valoarea lui D are o valoare reală a temperaturii prod-ds
apa din ud. greutate la 15°, adică D = — la 15°.1 Într-adevăr, dacă
= D -\-2E(t - 15), prin urmare, pentru t = i§Q - = D. Această remarcă este importantă în acest sens, de exemplu, din Dupre și pagina {§ 75) este imposibil să luăm alte informații despre schimbările de temperatură, de îndată ce datele pentru la 15 °, și, prin urmare, atunci când se găsesc valorile medii probabile ale lui D, se pot lua în considerare datele lor și, prin urmare, se pot obține mai multe informații despre subiect. Pe baza observațiilor anterioare, facem în tabelul atașat un rezumat al informațiilor despre modificarea valorilor lui D și E cu o modificare a compoziției p. Pentru comoditatea tipăririi, semnul - (minus) este eliminat peste tot atât pentru D, cât și pentru E, adică se presupune că
St = $ - D (t - 15) - E (t - 15)2.
Pentru a obține date referitoare la conținutul procentual de ήηημ (până la 5%) luat în tabel, a fost necesar să se supună datele tuturor observatorilor unei interpolări și reglementări separate, rezultatul căruia este prezentat în tabelul atașat. Datele pentru apă sunt preluate din § 12. Pentru derivarea „greutății” medii a datelor, Recknagel = 4, mine = 3, Gilpin = 2, Dupre și Ledge = 1 și Squibbov = 1.

15°
Date pentru a schimba ritmurile. greutăți, numărând de la după formula St = S - D (t - 15) - E (t - 15) 2 [vezi. tabel, la pagina 779].
Gradul de încredere, sau de eroare, al mediilor date în tabel este foarte diferit pentru D și E și pentru diferite zone. Deci, în regiunea (III) eroarea pătrată medie pentru 50 ή 80% pentru D = ± 0,08 și pentru E = aproximativ ± 0,0025, iar în regiunea (ï) există observații ale unui Gilpin și eroarea lui, după toate probabilitățile, este mult mai anterioară. Astfel, cântărind întregul set de date, putem presupune că în medie
1 T. ɵ. bate schimbare greutate aproximativ 15 ° când temperatura se schimbă la Io.

Valoarea E
ds
Valoarea D = -—la 15°
ai
o I "a u ** I Sv CO A i i i " 0) 0) n 0) l i <x> sw i ωo oQ 0) o
Ya i i i Ya ω § <U l i ω sva o c) I
® a 40 n yW YJ XYA IW <x>l I YA XW <x>
oh i < U2Xaya oa
o "Ü Rch a" ooRch ao
i0 ——————1,47 ———0,072
5 1,61————1.610,064 ——0,064
10 1,86——2,07—1,93 59——0,059
15 2,56————2,56 52——0,052
20 3,94——3,95—3,94 42——0,042
25 5,03'—4,95——4,98 31—0,0300,030
G0 5,92—6,086,03—6,03 24—220,023
35 6.666.566.68——6.64 190.022160.019
40 7.147.127.167.337.127.16 1618120.015
45 7.537.607.547.667.517.56 1416I0.013
¿0 7.837.827.777.957.717.81 1513100.012
35 7.927.997.95—7.867.95 16И100.013
G0 8.088.218.098.168.068.12 169100.011
G5 8.278.238.19—8.178.25 16990.011
IO 8.378.308.278.528.278.32 15И90.011
I5 8.458.438.33—8.368.40 141480.011
80 8.488.508.428.628.408.47 131580.011
85 8.488.558.46—8.448.49 121670.011
90 8.488.548.488.618.428.50 111460.010
95 —8.488.42 —8.468.45 —1140.007
100 -8.498.388.608.388.44 -520.003
sa D are o eroare nu mai mică de: ±0,05, dar nu mai mult
±0,20, iar pentru E eroarea nu este mai mică de ±0,002, , nu mai mult de 0,010.
Aceste valori de eroare , luând valoarea lor mai mică,
kut în spatele lui în greutatea specifică a diferenței nu este mai mare de ± 3,3, dacă
luați chiar și temperaturile -15 și -p45°, adică cele mai îndepărtate (cu 30°) de la 15°, dar cu o valoare mai mare a acestor erori, eroarea într-un anumit caz se poate dovedi la ± 10, chiar ± 12. Și deoarece

reducem datele medii individuale în domeniile de aplicabilitate a parabolelor în formule parabolice, trebuie să ne gândim că în densitățile calculate eroarea

0%-
-gs   i%-

40%--60% ■ -30% ■ -100%
ΰ=β
domnule--N-N-
-£=0,06-D=6-%CgH60

10%
'Ίϊ;//—

treizeci%
50%
2
T=t-15*
70%
7I—
E=0,01-
90°^
Modificarea coeficienților de temperatură D și E cu compoziția procentuală a soluțiilor de alcool.
valoarea nu va depăși +4, dar abaterile în unele cazuri de la datele experimentale medii o pot depăși pe aceasta din urmă nu numai cu un factor de doi, ci chiar mai mult decât atât, dacă luăm temperaturi extreme îndepărtate de 15 °. În ceea ce privește temperaturile obișnuite, de la 0 la 25 °, aici acuratețea datelor pentru D și E este astfel încât acestea să nu introducă o eroare mai mare decât cea disponibilă în sp. greutăți la 15° și anume +2 în media generală.
În limitele de eroare indicate, nu există nicio îndoială că atât D* cât și E sunt exprimate în regiunile separate menționate mai sus strict prin parabole.
D = C A'p-\-B'p2
Și
iar interfețele sau punctele de intersecție ale parabolelor individuale servesc exact acei compuși C2H6O- | - + 12H2O, G2H6O + 3H2O și 3G2H6Qrh + H2O, care separă parabolele; bate greutate < la 15° responsabil.
Astfel, pentru valorile lui D, este evident că în regiunea (Î) (de la p = 0 la p = 17,56%)3 curba este convexă față de axa pm în regiunea (II), convexitatea este din nou mare, dar inversată, în regiunea (III) (de la 46 la 88,46%) modificările sunt slabe., l convexitatea este mică, dar D este în continuare în creștere, deși slab; în cele din urmă, în regiunea (IV) au loc modificări, iar convexitatea este mică, în timp ce valorile lui D scad. Este exact la fel și în E. În regiunea (I), modificările sunt rapide * și convexitatea este rotită spre axa p în regiunea (II), E este încă destul de mare, dar convexitatea, și nu concavitatea, este îndreptată spre axa p, în regiunea (III) E este constantă, în limita erorilor posibile, și (în IV) E scade rapid, iar convexitatea curbei este îndreptată spre axa p, după cum toate acestea se pot observa în diagrama atașată, unde sunt suprapuse ambele curbe pentru .D și E.

§ 89. Pentru rezultatul calculelor, luăm din nou cea mai lungă dintre regiuni (III) și o calculăm independent de celelalte regiuni.

Calcul dat Calcul dat
p = 46%   D = -7,639E = -0,012
50   7.817.790.0120.012
55   7.957.961312
60   8.128.11I12
65   8.258.25II
•70 8.328.33II
75   8.408.42iI
80   8.478.47iI
85   8.498.51iI
88,46   -8,526 -0,0105

Valorile calculate se găsesc prin parabole:
D \u003d 4,89 + 0,080r - 0,00044r2,
E \u003d 0,014 - 0,00004 ruble.
(III)

În această regiune, după cum se poate observa, calculul este în perfect acord cu concluzia medie a experimentului. Trecând la regiunea (IV), luăm rezultatul D și E pentru 88,46% ca compoziție a graniței:

p=88,469090100%
D dat 8.5268.5Ó8.458144
D calcul . .   8.5268.518.478.44
E dat. .   0,01050,0100,0070,003
E calcul. 0.01050.0100.0070.003
D \u003d 10,33 - 0,031 p + 0,00012 p2,
E \u003d -0,162 + 0,00425r - 0,000026r2.
(iv)

Aplicabilitatea exactă a acestor parabole în regiunea (IV) este determinată de dimensiunile sale relativ mici. Aplicabilitatea la regiunea (II) este mai puțin completă, printre altele, pentru că aici

nu există același număr de observații ca și pentru regiuni (III) și (IV):

P = 202530354045460/a
dat D=   3.944.986.036.647.167.567.64
Calcul   3.875.005.966.707.257.597.64
dat E =   0,0420,0300,0230,0190,0150,0130,012*
Calcul   0.0410.0320.0250.0190.0150.0130.0121
D = -2,710,409/? — 0,0040/?2, |
£ = 0,092—0,0032/?-f-0,000032/?2. J

Conform acestor parabole, la p= 17,56 P=3,24 și t = 0,046, și deci pentru regiunea (I), unde datele sunt cele mai puțin complete, avem:

/>=17,56   151050%
Având în vedere D   = 3.242.561.931.611.47
Calcul   3.242.701.931.521.47
dat E   = 0,0460,0520,0590,0640,072
Calcul   0.0460.0500.0590.0660.072
D = 1,47—0,0265/?-|-0,007249/?2, 1
£ = 0,072 - 0,00106/? — 0,000024/?2. J
(I>

Astfel, în toate zonele, dependența parabolică, pentru D și E, a fost justificată la fel de mult ca și pentru 5 sau 15 °
bate Dar, deoarece gradul de acuratețe și completitudine al observațiilor în ultimele două regiuni (I) și (II) este mai mic decât în celelalte două, nu este de mirare că aplicabilitatea s-a dovedit a fi mai puțin completă în acest caz, deși nicăieri. sunt abateri care depasesc eventualele erori. De remarcat în mod deosebit este acuratețea aplicării la coeficientul E, care este foarte importantă în sensul că nu se modifică odată cu modificarea temperaturii inițiale.
Deci, în soluțiile de alcool și apă, trebuie distinse patru regiuni. Regiunea (I) de la apă la compusul $C_2H_6O\ 12H_2O$ care conține 17,557 părți în greutate de alcool. Pentru această zonă, datele sunt mai puțin precise (în afară de datele pentru apă, desigur) și, prin urmare

și există mai multă incertitudine în coeficienții parabolelor decât în coeficienții altor parabole.
Aici: 1
5 \u003d 9991,6 - 17,99r + 0,1958r2 * -
- (1,47 - 0,0265r - 0,00725r2) (i - 15) -
_ (0,072 — O.OOI06p + 0,000024/?2) (i — 15)2. (I>
Caracteristica principală a acestei regiuni de soluții slabe de alcool este că aici derivata a doua are un semn diferit (-]-). decât primul (-), adică aici reprezintă un ascendent drept, în timp ce în alte zone coboară pe măsură ce p9 crește.Dar pentru acidul sulfuric (§ 67) avem același caz atât în primul (lângă H_2O), cât și în regiunea din urmă (lângă H_2SO_4). În funcție de caracteristica indicată a regiunii (I) a soluțiilor alcoolice, există și caracteristica soluțiilor alcoolice slabe care, amestecate cu apă, reprezintă o dilatare, nu o contracție. Astfel, de exemplu, 100 g de alcool 109/0 ocupă 101,716 metri cubi la 15°. cm.Dacă le amesteci cu 100 g de apă, al cărei volum este de 100,084 metri cubi. cm, atunci nu vor apărea 201.800 cmc, ci 201.888 cmc. vezi Cu toate acestea, nu intru în studiul modificărilor volumetrice ale alcoolului, deoarece în studiile anterioare ale lui Rudberg (1828) și Kopp (1841), precum și
1 Dacă luăm 0 ° ca temperatură inițială, adică ө. se ia s = SQ-\- DQt - 0o
- F0í2, este evident că SQ, sau bate. greutate la = S 4-15 (D - 15E), şi veli-ds
rang Dq sau la 0 ° = D - SOE, valoarea lui Eo = E. Nu fac totul această enumerare deoarece temperatura de 15 ° mai des decât 0 ° este luată în - alcoolometrie ca cea inițială. Patru parabole la 0° vor fi: 1) $ = = 9998,5 - 18,15/? + 0,310/?2 (această parabolă este cea mai puțin precisă); 2) s = 9807,0 + + *2,758/? — 0,262/?2; 3) s = 10236,6 - 16,340/? — 0,0509/?2 și 4) s = 9266,3 + í + 6,767/? — 0,1882/?2. Aceste formule arată clar că valorile numerice ale coeficienților se modifică considerabil cu temperatura. Am presupus la 15° (§ 85) egalitatea B în parabole (I), (II) și (IV), nu s-a menținut la 0° și, prin urmare, această presupunere, făcută mai sus, nu ar fi trebuit făcută.

în al meu (1865) acest subiect a fost deja discutat suficient de amănunțit și este evident că modificările volumetrice ale alcoolului în amestec cu apă prezintă o foarte mare dificultate, a cărei analiză ar

necesita, fără prea mult folos pentru esența problemele pe care le urmărim, o lungă digresiune.
Regiunea (II) de alcool, limitată, pe de o parte, de o soluție de C2H6O^12H2O = 17,557%, iar pe de altă parte, de O2HβOψ3H2O = 46%, este determinată de parabole
S = (9868,4 - 4,0975/? - 0,1958/?2) -
- (-2,71 + 0,409/? - 0,0040/?2) (Z -15) -
— (0,092 — 0,0032/? ψ 0,000032/?2) (£ — 15)2. (II) Pentru regiunea (III), cea mai înaltă față este compoziția de alcool
3C2H"O + H2O = 88,462%:
S = 10166,6 -17,549/? — 0,04433/?2 —
_ (4,89 + 0,080/? - 0,00044/?2) (Z -15) -
- (0,014 - 0,00004/?) (I -15)2. (III)
În sfârșit, pentru regiunea (IV):
S = (9074,9 + 8,192/? - 0,1958/?2) -,
- (10,33 - 0,031/? + 0,00012/?2) (¿ - 15) -.
- (-0,162 ψ 0,00425/? - 0,000026/?2) (t -15)2. (iv)
Astfel, cinci compuși specifici trebuie recunoscuți în soluțiile alcoolice:
NUD
S2NYU + I2NYU
USSUS+ DNU
ZS2NYU + NU
S2NY
0°
Când
s = 9999
9774
9377
9393
8061
I-6.4
Í -21,3 t -21,0
H -25,3
I-26.5
—30.9
PRI-4G s = 9992
9736
9266
8267
7936
t -11,1
1-ii.o-t -22.1
I -21,6 í -25,4
I-26.4
-31,0

Această comparație arată, în primul rând, că pt
toți acești compuși, cu excepția C2HBO ψ 12H2O, cu re-
Prin modificarea temperaturii ds, derivata se modifică foarte puțin,
pentru apă și alcool anhidru rămâne complet constant în limitele erorilor de observație și calcul.1 Aceasta înseamnă că și pentru concentrații intermediare, derivata se modifică foarte puțin cu

temperatura. Dar pentru primul compus C2 *H6O 4~ 12H2O schimbarea este clară și atât de rapidă încât la o temperatură scăzută, exact în jurul valorii de -20°, ar trebui să ne așteptăm ca derivata să fie egală cu zero. Cu alte cuvinte, acest fenomen
dă încredere că, odată cu scăderea temperaturii, compusul C2H6O 12H2O va apărea din ce în ce mai clar sau va deveni individualizat și va părea a fi cel care va corespunde celei mai mari plute
ness. Cea mai mică diferență în derivat se observă pentru 3C2H6O H2O, dar deoarece pentru apă și alcool anhidru derivatul rămâne și el constant (sau aproape constant) cu o modificare în Z, certitudinea compoziției C2H * O4 - 3H2O și 3C2H în O4 ~ H2O nu contrazice constanţa derivatei.

Cercetările ulterioare ar trebui să elucideze această latură a meta și astfel, în opinia mea, studiul soluțiilor va merge mai departe semnificativ. Acum este imposibil să fii sigur dacă există o constanță absolută sau dacă valoarea derivatei își păstrează valoarea doar aproximativ. Cred că pentru acidul sulfuric vedem un fenomen complet similar (§ 66) tocmai cu H2SO46H2O.

Pe de altă parte, comparația de mai sus arată că discontinuitatea în limita erorilor posibile
nu crește odată cu scăderea temperaturii, astfel încât pentru alte temperaturi, ca și pentru 15 °, există motive de a crede că fie discontinuități

1 Poate că aceasta indică legitimitatea de o importanță considerabilă: producția
ds
apa jț își păstrează sensul
pentru soluții slabe la toate temperaturile
excursii. Este necesar un studiu experimental special.

sunt mici, sau în locul lor, poate, ar trebui permise doar fracturi ale derivaților rectilinii.

Ceea ce este cel mai important pentru scopul nostru principal este concluzia că, cu o schimbare a temperaturii, nici liniaritatea derivatelor și nici poziția punctelor de întâlnire ale acestor derivate liniare nu este încălcată. Și asta confirmă concluziile noastre mai mult decât acumularea de multe exemple, mai ales că extensibilitatea soluțiilor de alcool este foarte semnificativă.

Dacă la schimbarea temperaturii rămân aceiași compuși definiți, atunci, presupunând ipoteza noastră despre natura soluțiilor (§§ 1 și 68), trebuie să ne așteptăm ca la temperaturi scăzute, în loc de soluții, să se obțină doar anumiți compuși. , sau amestecarea lor mecanică în formă solidă, asemănătoare acelor amestecuri, precum cele cunoscute sub formă de aliaje, sau, și mai bine, sub formă de roci silicioase ale naturii, între care sunt și anumiți compuși chimici neîndoielnici. Dacă soluțiile de alcool conțin produși de disociere ai unor compuși precum C2H6O-|-12H2O și G2H6O-f-3H2O, atunci acești compuși ar trebui izolați la temperaturi scăzute și, prin urmare, înainte de a continua cu un studiu sistematic care necesită o pregătire, un studiu și un studiu pe termen lung. dispozitive adecvate, nu m-am putut abține să nu fac, cu mijloacele care aveau la îndemână, o observație preliminară, în care V. E. Tișcenko m-a ajutat. Au fost compilate după ritmuri. greutate, sunt posibile exact două dintre soluțiile alcoolice specifice de mai sus:

12-apoase și 3-apoase. În cilindrii de testare cu pereți subțiri, aceștia au fost scufundați într-o soluție de anhidridă carbonică solidă în eter. După ceva timp, ambele soluții s-au solidificat, mai întâi 12-, apoi 3-apoase. Ambele au fost scoase, topite și reimersate în același amestec. Și din nou, în aceeași ordine, au înghețat. După solidificarea lentă a soluției 3-apoase, s-au obținut cristale transparente bine formate, de câțiva milimetri. Astfel de cristale nu au putut fi observate în 12-alcool apos. Pe măsură ce amestecul de eter și anhidridă carbonică a fost încălzit, alcoolul 3-apos a început să se topească mai întâi și apoi temperatura a atins

până când soluția 12-apoasă s-a topit. Temperatura amestecului a fost de aproximativ -18° C. Într-un amestec de gheață și sare, când temperatura a fost de -17°, ambele soluții au rămas lichide și, prin urmare, temperatura de topire sau solidificare a alcoolului cu 12 apă este de aproximativ -18°C. , iar 3-apa este mult mai mică, probabil chiar mai mică de -30°. Ambele soluții s-au solidificat complet, astfel încât nici o picătură de lichid nu a apărut în timpul inversării, ci s-au topit lent când au fost îndepărtate din amestecul de răcire, ceea ce indică o căldură latentă semnificativă de fuziune. Cercetările ulterioare ar trebui să arate dacă masa semisolidificată prezintă aceeași compoziție în părțile lichide și solide, ceea ce ar trebui să decidă natura solidificării care are loc în observațiile de mai sus. Rezolvarea acestei probleme este deosebit de urgentă având în vedere informațiile și conceptele predominante despre eliberarea gheții din soluții și despre criohidrați, și mai ales având în vedere observațiile lui Rosetti menționate mai sus (§ 76). Având în vedere semnificația pe care întrebările de acest fel au pentru ipoteza soluțiilor și având în vedere solidificarea neașteptat de ușoară care s-a dovedit a fi pentru alcoolul trihidrat, consider că este necesar de îndată ce am ocazia să examinez în detaliu fenomenele de solidificare descrise mai sus.
§ 90. Pe baza informațiilor culese în paragrafele precedente și cu ajutorul formulelor derivate cu gradul de acuratețe acum posibil, este ușor să se întocmească date tabelare complete necesare aplicării practice sau alcoolometriei. Dar ne vom limita la o singură masă, dând până la 5 ° / 0 bătăi. greutăți (în gol) la -15, 0, 4-15 și 30o,1 numărând bătăi. greutatea apei la
1 Diferența de temperatură 15° produce în sp. greutatea este aproape aceeași modificare care corespunde unei modificări a compoziției cu 5%, de exemplu, la 0 ° și 65% sp. greutatea este aproape aceeași ca la 15° și 60%. Aici raportul este similar cu cel pentru gaze în temperatură și presiune. Linii de bătăi egale. greutățile acolo sunt determinate de modificarea relativă a lui t și p (presiune), iar aici t și p (procent de alcool), acolo de mișcare exprimată în presiune, aici de mișcare exprimată material - compoziție. Unde și care este asemănarea și diferența? Sarcini similare vor fi rezolvate în secolele viitoare, pentru ai noștri aici 50 *

4° = 10 000. Pentru ușurință în utilizare, se adaugă modificări medii ale bătăilor. cântărește atât când compoziția se modifică cu 1%, cât și când temperatura se modifică cu Io. Aceste ultime numere sunt cantitățile și . Sunt tipărite cu caractere mai mici și plasate între

valorile bătăilor. greutăți, în intervalul cărora trebuie aplicate. Din moment ce ud. greutatea scade atat cu cresterea procentului de alcool cat si cu uvv-ds ds
temperatura, apoi la și ar trebui să implice un semn minus, care este omis pentru comoditatea tipăririi. Formulele noastre parabolice, în special pentru regiunile (II), (III) și (IV), pot fi utilizate chiar și de la -40 la +40°, dar sub -15° și peste +30° sunt foarte rare în practică, iar datele sunt ridicate. la - Am plasat 15° având în vedere faptul că în climatele noastre temperaturi similare sunt destul de frecvente în depozitele de alcool. Deoarece
În studiul nostru, nu sunt luate în considerare numai toate datele de încredere existente, ci sunt reglementate și cu ajutorul unor formule parabolice justificate de experiență, care au o semnificație specială pe care alți cercetători nu au avut-o încă în vedere, atunci cred că numerele din tabelul de mai jos reprezintă o fiabilitate mult mai mare decât toate cele care sunt încă disponibile, incluzând în acest număr concluziile mele din 1865, care până acum au fost considerate de mulți oameni de știință și practicieni drept cele mai probabile. O comparație cu datele lui Tralles, care sunt încă în uz comun printre noi, arată că erorile în numerele sale ajung până la câteva zecimi de procent, adică sunt clar perceptibile în termeni practici. Tabele practice complete, bazate pe concluzia cea mai probabilă a timpului nostru, probabil că mai devreme sau mai târziu vor fi făcute de acele comisii de verificare care există pentru alcoolometre la noi și în alte țări.
state.
Deoarece in alcoolometria practica dau si folosesc nu ud. greutate, dar densitate, adică nu se face nicio corecție pentru cântărire
există o diferență în categoriile principale - mișcare și materie, dar chiar și în ele nu este doar interesant să cauți asemănări și diferențe, ci și important și legitim.

în aer, iar apa la 15° sau 15.555° (=60° F) este luată ca unitate de densitate, apoi pentru a merge de la sp. greutăți la densități urmează la bătăi. greutățile adună valorile date în tabelul atașat:
Oud. greutate 75008000850090009500 10000
Ape 15° = 3.44.45.46.57.58.5
« 15.55°= 4.15.16.27.38.49.4
și apoi împărțiți suma rezultată la 10 000. Eroarea observațiilor în care nu se face nicio corecție pentru cântărirea în aer, așa cum se arată în § II, poate ajunge până la 2-zece miimi de bătaie. greutate. Si din moment ce in practica ud. greutățile sunt determinate de vârfuri (hidrometre), apoi prin aceasta eroarea posibilă tot crește și, prin urmare, pentru definițiile obișnuite ale practicii, o zecime de procent ar trebui considerată cea mai mare precizie posibilă. Pentru un asemenea grad de acuratețe, puteți garanta pentru masa noastră cu deplină încredere.
De exemplu, să stabilim care este conținutul în greutate real al acelui alcool, care, conform lui Tralles, conține 97 de volum sau 95,34 de greutate (Landolt Tabellen, p. 149) procente 15 555 °
alcool anhidru si are la 15'5550 batai. greutate 8084? Oud. greutatea (în gol și în raport cu apa 4 °) se va obține prin scăderea 5,3, deci, când - - it = 8078,7. Pentru a afla greutatea la 15° ar trebui să adauge, judecând după masa noastră principală, 8,6 0,555, pentru că

despre această bătaie. diferența de greutate corespunzătoare la 1° este egală cu 8,6, iar sp. greutate dată la 15° 0,555°. In conformitate cu 15°
conducând, astfel, la s = 8078,7 -|-4,8 = 8083,5. 15°
La ritm greutatea alcoolului 95% este de 8086,0, iar diferența corespunzătoare, corespunzătoare unui profit de 1%, este de 29,0 (media ^ = 28 și 30, situându-se ' lângă greutatea ud8 indicată). Găsit ud. greutatea este mai mică de 95% cu 2,5, prin urmare, acest alcool conține fie 95,086% alcool anhidru, și nu 85,34%, ca în
Biblioteca „Runivers”
790
STUDIUL SOLUȚIILOR APOSE DUPĂ GREUTATE SPECIFĂ
Greutatea specifică © (în goluri ©) a soluțiilor de alcool (presupunând greutatea specifică a apei la 4 ° = 10000)
°/o alcool în greutate
DESPRE
5
IO
15
20
25
treizeci
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
-15° C t U6 dto°cUO ChG4-15° Cua ~dt4-30° c
—9998,7—9991,6—9957,7
Oi sat m 16,8 17,0 17,7
N y e d _ —9914.50.59906.62.59868.9
& « S 13,5 15,1 16,0
7 SS —9847.0LO9831.32.89789.1
o Și i « 10.4 13.1 15.0
Png DO R 0.49795.12.09765.83.49714.1
2,9 7,6 11,5 14,6
9787.3 2.09757.03.39708.14.59640.9
4,5 9,1 12,9 15,9
9764.8 3.69711.44.59643.65.59561.4
7,9 11,7 14,9 17,4
9725.5 4.89653.05.69569.26.39474.2
11,5 14,3 16,8 18,8
9669.0 5.89581.46.49485.17.09380.4
14,8 17,0 18,8 20,3
9595.2 6.69496.67.09391.27.59279.1
18,3 19,6 20,7 21,9
9503.5 7.09398.47.49287.57.89169.7

20,4 21,2 21,8 22,2
9401.3 7.29292.67.69178.48.09058.8
21,2 21,7 22,2 22,7
9295.3 7.49184.07.89067.38.18945.2
21,7 22,2 22,6 23,1
9186.6 7.69073.17.98954.18.38829.7
22,1 22,6 23,1 23,5
9076.2 7.88959.98.18838.68.48712.4
23,0 23,3 23,5 23,8
8961.0 7.88843.58.28721.08.58593.6
23,4 23,7 24,0* 24,3
8843.8 7.98724.98.28601.18.68472.3
24,1 24,3 24,4 24,6
8723.2 8.08603.68.38479.08.68349.5
24,6 24,7 24,9 25,0
8600.1 8.08479.98.48354.78.78224.6
25,5 25,7 25,5 25,7
8472.5 8.18351.68.48226.28.78096.3
27,7 28,0 28,0 27,8
8333.8 8.28211.58.48086.08.67957.4
29,4 29,9 30,0 29,7
8186.6 8.38061.98.47936.1•8.57809.0

luat de la Tralles. În acest exemplu, se poate observa că tabelele convenționale Tralles pot da o eroare de până la 0,26%, iar această diferență corespunde unei erori în sp. greutate de până la 7,5 zecemiimi.

Încheind capitolul despre soluțiile alcoolice, consider că este necesar să acordăm atenție faptului că în prezent nu există alte soluții atât de complet și precis studiate ca cele alcoolice și, prin urmare, în alte soluții nu vom putea intra în astfel de detalii precum am putea intra aici. Și totuși, chiar și pentru soluțiile de alcool, în special cele slabe, lipsesc multe date de verificare și, prin urmare, există încă multe probleme de studiat în continuare. Măsurătorile precise ale proprietăților mecanice, fizice și chimice ale soluțiilor alcoolice prezintă un interes deosebit, deoarece, probabil, vor reflecta aceleași relații și probabil vor fi vizibili acei compuși specifici dintre apă și alcool pe care am încercat să-i arătăm și să îi înțelegem.

15 mai 1887, Boblovo

Capitolul V

SOLUȚII ALKALI

§ 91. Începem acest studiu cu soluţii de amoniac, deoarece ele, fiind mai uşoare decât apa, reprezintă într-o oarecare măsură trecerea de la soluţiile alcoolice la soluţiile de alcaline obişnuite.

Din studiile sistematice privind expansiunea soluțiilor de amoniac, cunosc o singură lucrare a lui Nichols și Weeler,
care a determinat modificarea volumelor pentru temperaturi de la -16 la 20° pentru cinci soluții. Numerele lor sunt:

Proc. NH_3p = 29,00 16.197.965.612.12
Oud. greutate 14° = 0,9009 0,93970,96760,97660,9913
i cxi d
o tQ vo
O

„Sat
la -16°
-12
-10
-    8
-    4
0 + 8 +10 +12 +14 +16 +18 +20
0,99293
0,99519
0,99788
1,00260
1,00387
1,00516
1,00654
1,00778
0,99403
0,99516
0,99615
0,99725
0,99855
1,00144
1,00289
342
463
545
636
Temperatura de cea mai mare densitate. . .
Temperatura de cristalizare ....
0,99875   ——
—   0,99928—
0,99879   17—
898   291.00017
940   500,99995
1.00078   1.000591.00024
—   ——
1.00174   1.001341.00069
234   17792
298   2211.00132
—   ——
—   1,00323—
-10,5°   -7,2°+0,8°
—14,1°   —10,6°—5,4°?

Când am citit m'moir, mi-a rămas neclar dacă oudul a fost corectat. greutăți pentru cântărirea în vid și dacă acestea sunt legate de apa la cea mai mare densitate, dar întrucât vom folosi aceste date în principal pentru a găsi coeficienții de temperatură, informațiile indicate nu pot schimba semnificativ rezultatul și, prin urmare, accept că datele de ud. greutățile sunt corectate în toate privințele, iar bătăile sunt calculate din ele. greutatea la alte temperaturi. Deci, de exemplu, pentru o soluție de 29% avem
—8°—4°0°4°8°10°12°16°
S la i° = 9132.59111.79087.29067.99044.49033.0 9021.4 8997.9
dacă la   14° s = 9009,0 și dacă apa la 4° = 10000. Aceste bătăi

greutăţile sunt exprimate destul de precis prin linia dreaptă 5=9088,6-5,6g. Pa sa obtinut pentru temperaturile de mai sus

S= 9133,4 9111 0 9088,6 9066,2 9043,8 9032,6 9021,4 8999,0

Alte soluții necesită o expresie parabolică. Astfel, pentru o soluție care conține 16,19% S = 9444,9—3,0,05g—0,0262g* (cea mai mare densitate este de 58°), pentru o soluție cu p = 7,96% S=9704,0—1,224g, 0,554g2. Această formulă oferă cea mai mare densitate la -11,0° (în loc de -10,5°, conform calculului autorilor). Pentru o soluție care conține 5,61% NH3, obținem 5 = 9787,2 - - 0,840g - 0,0480g2, ceea ce dă cea mai mare densitate la -8,7°. În cele din urmă, pentru o soluție care conține 2,12% amoniac, 5 = 9922,64-0,20g-0,074g2, de unde cea mai mare densitate este la 4-1,3°. Deoarece pentru apă, deși nu strict, ci doar aproximativ (dar și aici pentru soluții de amoniac este posibilă doar o soluție aproximativă din cauza lipsei datelor de testare) 5 = 9998,74-4" 1,47 g - 0,072 g , având în vedere St = SQ-[- DQt Et2, unde 50 este bătăi. greutate ds

la 0° și Dq este la 0°, iar 50, DQ și E sunt funcții parabolice ale p. Dar câtă parabolă trebuie luată, aceasta nu poate fi clară dintr-un singur studiu de £ > 0 și E și, prin urmare, noi

comparăm doar valorile lor găsite în funcție de procentul de amoniac:

θ/o NH3 02.125.617.9616.1929.0 %

Dq = 4-1 "47 4-0.20-0.84-1.22-3.05-5.60

E = -0,072 -0,074-0,048-0,055-0,0260

s 14°= 9992,9 99139766967693799009

15°= 9991,6 99119764967393939003

Pe baza acestor date, este deja posibil să se facă o corecție pentru ponderi

în raport cu temperatura lor. Și deoarece majoritatea datelor, așa cum vom vedea mai jos, sunt date în jurul valorii de 14°, prezentăm acea valoare a modificării sp. greutatea pe care o au soluțiile de mai sus la această temperatură:

la 14°==-1,35 -1,87-2,18-2,76 -3,78-5,60

Aceste cantități se modifică aproape proporțional cu conținutul de ds amoniac, și anume la 14 ° - ^ - \u003d -1-47 - 0,142r.

Din această egalitate obținem:

= -1,47 -1,77 -2,27 -2,60 -3,77 -5,60

prin urmare, pentru o corecție aproximativă, putem aplica egalitatea găsită la toate concentrațiile.

Pentru a folosi observațiile lui Nichols și Weeler în legătură cu informațiile despre schimbarea bătăilor. greutăți cu o modificare a compoziției, le-am interpolat datele pe două parabole. Primul a servit doar pentru 5°/0, al doilea, găsit din ultimele trei date, a servit pentru restul. Astfel obtinut pentru 15°:

p=0 51015202530

15 dolari = 9991,6 979196019432972191198975

§ 92. Dintre toate determinările inițiale ale densităților soluțiilor de amoniac, datele lui Yura merită cea mai mare atenție.

(Ure, 1821 Schweiger's Jahrbuch, 32, 456), mai ales că oud. a verificat greutatea soluțiilor slabe pornind sintetic din acea soluție, care avea o densitate de 0,9 și conținea 26,50% amoniac. Deoarece datele lui Yura

nu sunt corectate pentru gol, ele se referă la 60 ° F = 15,555 ° C, iar apa la această temperatură este luată ca unitate, lângă datele experimentale (d) adăugăm sp. greutate la 15°, numărând apa la 4° = 10.000 și folosind formula de la sfârșitul paragrafului anterior. Din primele patru date Yura, care corespund unor procente apropiate de la 27,9 la 26,7, luăm media:

P	d 60° Φ15° 8 4°Pd 60° Φ14°Pd 60° Φ15°
27.34	0.8950894418.550.927592709.2750.96149607
26.50	9000899417.225932093147.95096629655
25.175	9045904015.90936393576.62597149706
23.85	9090908514.575941094045.3097689760
22.525	9133912813.25945594493.97598289820
21.200	9177917211.925951095032.65098879879
19.875	9227922210.60956495571.32599459936

De aici, prin interpolare, extragem următoarele date:

P = 3510152025

15° * 4o -98629772958193879218̆0046

Comparând această concluzie cu cea dată de observațiile lui Nichols și Weeler, vedem o diferență atât de mare încât este necesar fie eliminarea unora dintre date ca fiind incorecte, fie încrederea concluziei doar în limita erorii medii.

Cel mai frecvent utilizate în practica de laborator pentru determinarea tăriei amoniacului, datele lui Carius au fost publicate în 1856 în Annals of Liebig (99, 148, 163). Toate cele 9 soluții au fost analizate de Carius și densitățile d sunt date fără corecție pentru goluri. Temperatura, potrivit lui Carius, a fost aproape constantă, și anume, a variat de la 13,8° la 14,2°, astfel încât autorul presupune că datele sale se referă la 14°. Apa la această temperatură este acceptată = 1. Judecând după datele precedente

paragraful, o schimbare de temperatură de 0,2 ° ar putea afecta doar sute de miimi de grad și, prin urmare, nu ar putea afecta în mod semnificativ acuratețea rezultatului dat doar în zece miimi. În a treia coloană dăm bătăi. greutăți la 15°^ corectate în toate privințele, numărând apa = 10.000.

V	d^_ « 14°15° S 4°Pd 14°15° SÏF
0	1,0̅0009991,610,275%0,95689589
0,882	0,9953994514,43094379427
3.345	9863985418.71892779267
4.929	9792978323.85791009090
6.905	9713970430.27089708959

Din aceste date, interpolând, obținem:

P= 1 351015202530%

15° - = 9940 9868978096009406922190508968

Aceste date arată, în primul rând, o diferență mare față de Yura pentru soluțiile care conțin mai puțin de 20%, deși pentru 20 și 25% există o mare similitudine cu Yura, iar în al doilea rând, diferența față de Nichols și Weeler este și mai mare, deși pentru 10% și 30 % și există apropiere.

Gerlach (Spezifische Gewichte der Gebrãuchlichsten Salzlõsungen, 1859, p. 42) a ieșit dintr-o soluție cu ud. greutate 0,970123 15°
la ; dar nu i-a determinat conținutul și, prin urmare, înainte

mai degrabă decât să mergem mai departe, să-i determinăm compoziţia după datele lui Carius. Datele lui Gerlach au fost corectate pentru cântărirea în aer și, prin urmare, 15°
solutia luata de el a avut UD. greutate la -^_ = 9692,9, pentru Carius la bătăi. greutate 0^-^9704, conținut = 6,905%, iar din moment ce aproximativ 7% = -39,2, judecând după propriile date, pentru o soluție Gerlach p = 6,905—39'2 = 7,188%. Gerlach a amestecat o parte în greutate din soluția sa originală cu |, cu 1 și cu 3 părți în greutate de apă și a obținut densitățile d, pe care le dăm.

apoi sub forma s-^θ-, numărând pe procentul de amoniac găsit mai sus:
Pentru 1 g de soluție 0313 g de apă
Densitate 15° 0,970120,977230,984630,99228
v/v NH_3 p= 7,1885,391' 3,5941,797
■V 15° greutate9692.99764.09837.99914.3
Prin parabolă cu 9692.49764.59838.49914.1
Ultima linie este calculată de parabola s= 9991,6 — 43,647r + 0,281r2,
care satisface complet datele lui Gerlach. Dă pentru 1% $ = 9948,2 (Karius 9940), - pentru 3% s = 9863,2 (Karius 9868), pentru 5% s=9780,4 (și Carius 9780), ceea ce arată că există o eroare în datele Carius, ajungând până la 8,2 Cu această eroare relativ grosolană, datele lui Yur sunt de asemenea de acord cu concluziile din observațiile lui Gerlach. În același timp, trebuie menționat că Carius acceptă că datele sale corespund unei parabole: 10002,5 - 44,25r-|-0,3349r2, care nu este departe de cele * găsite mai sus, dar este la fel de prost în concordanță cu observațiile sale ca și Datele lui Carius cu concluziile lui Gerlach.
F. Kohlrausch, în determinările sale ale conductivității galvanice a soluțiilor, dă (Wied. Ann, 6, 1879) următoarele observații:
% conținut de NH_3 p = 4,01 8,0316,15
Oud. greutate goală = 981996579367
La 14,6°14,3°14,1°
4°4°4°
Prin urmare, la 15° -¿p s = 981896559364
Parabola s = 9817,99655,69364,3
Ultima linie corespunde parabolei s = 9991,6 - 44,80r + 0,369r2 care, trecând prin apă, exprimă perfect datele lui Kohlrausch. Oferă 9776,8 pentru 5%, 9580,5 pentru 10% și 9402,6 pentru 15%,

iar aceste numere trebuie privite la fel de sigure ca cele ale lui Carius, dar reprezentând o mai mare zveltețe. Pentru verificare, să luăm și din studiile chimice volumetrice ale lui Ostwald (§§ 7 și 25) datele sale (J. pr. ch., 18, 328, 1878) pentru o soluție care conține 1000 g de cotă, sau 17 g de NH_3, prin urmare, p = 1,7%. La гЪо bătăi. greutate = * θ074^ sau 0,99267, prin urmare, la -^-s = 99094 și, judecând după § 91, la s = 9920,9. Diferența = 4,3 în astfel de investigații incomplete care sunt disponibile pentru soluțiile de amoniac nu poate fi considerată mare, astfel încât observațiile lui Kohlrausch și parabola care decurge din acestea pot fi considerate confirmate de datele lui Ostwald. În același timp, este evident că de la 0 la 15% se poate mulțumi cu o parabolă. Și întrebarea noastră se

reduce acum la determinarea limitei superioare de aplicabilitate a parabolei (I).
Pentru a judeca acest lucru, este necesar să ținem cont de observațiile lui Meissner și Vertelo.-
Meissner (Spezifische Gewichte der gehrãuchlichsten Salzlõsungen a lui Gerlach, p. 40) avea la îndemână o soluție pentru care 17 5°
= 0,8830, dar nu a analizat-o, ci doar, diluând-o cu o anumită greutate de apă, a determinat densitatea soluției rezultate la aceeași temperatură. Deci, amestecat cu o greutate egală de apă, a obținut o soluție cu o densitate de 0,9360. Dacă corectăm această densitate în raport cu golul, la apă la 4° 15°
iar la temperatură, apoi la pentru soluția rezultată s = 9359. Conform parabolei, derivată anterior de noi, această bătaie. greutatea corespunde cu 16,3%, prin urmare, soluția originală Meissner conținea
17 5°
aproximativ 32,6% și a avut o densitate la 1750 = 0,8830. Corectând-o
15°
în toate privinţele, obţinem la -^-5 = 8834. Acest număr probabil nu este exact până la +5 sau chiar mai mult, nu numai pentru că observaţiile hidrometrice ale lui Meissner conţin în general o astfel de eroare, ci şi pentru că modificarea greutăţii specifice la ;

modificarea temperaturii unor astfel de soluții puternice de amoniac este necunoscută. Permițând o eroare și mai mare, se poate crede totuși că parabola (I) ajunge cu greu la o astfel de soluție ca p = 32,6, deoarece la acest conținut dă s = 8891 în loc de 8834, dar, pe de altă parte, este evident că că, dacă o altă parabolă este aplicabilă în această regiune, aceasta este aproape de prima, adică derivatele rectilinie au o pantă apropiată pentru ambele regiuni. Judecând după datele lui Carius, se poate crede (dar nu se poate fi sigur - din cauza numărului mic și a numerelor neverificate) că parabola (I) este aplicabilă numai* până la compoziția NH33H2O, care corespunde cu p = 23,94%. |
O frigaruie din "Comptes rendus de l'Académie", (76, 1106, 1873} arata ca o solutie din compozitia NH3-|-1,07H2O (= 46,9%) are o densitate de 0,860, fara a mentiona la ce temperatura determinarea. a fost făcut* Trebuie, totuși, să se gândească că la 0°, deoarece soluțiile de rezistență similară la temperaturi mai ridicate emit o masă de amoniac! Dacă luăm = -8 pentru o astfel de soluție, atunci la 15° greutatea specifică = 8480. 5 = 8510 dacă observația lui Vertelot se referă la 0°
Parabola derivată din datele lui Kohlrausch dă 5 = 8699 la p = 46,9, ceea ce indică clar că una ar trebui luată pentru soluții slabe, iar cealaltă pentru cele mai puternice.
§ 93. Dacă luăm în considerare datele lui Carius, Gerlach, Kohlrausch și Ostwald de la 0 la 20%, atunci obținem o parabolă
5 \u003d 9991,6-42,53r + 0,210r2 (I)
15°
p Prin parabolă Prin observație: s -p-
1 9949.39948 Gerlach
1.7 9920.09921.9Ostwald9918.2Gerlach
3 9865.99868Karius9863Gerlach
5 9784.29780Karius9777Kolrausch
10 9587.39600Karius9581Kolrausch
15 9400.99406Karius9403Kolrausch

20 9225.09221 Karius
23,94 9093,8

"00
STUDIUL SOLUȚIILOR APOSE DUPĂ GREUTATE SPECIFĂ
Luând această din urmă densitate ca fiind neîndoielnic și luând datele pentru 25, 30 și 32,6%, obținem pentru regiunea superioară
« = 9560,3–13,5/? – 0,25/?2. (II)
Această parabolă, care dă ritmul de mai sus. greutate pentru 23,94%, pentru 25% dă " = 9116, iar după Jura 9046, după Carius 9050, după Nichols și Weeler 9119. Pentru 30% dă "= 8930, iar după Carius 8968. Pentru 32,6% cel parabola dă" = 8854 , iar conform lui Meissner 8834. Pentru 46,9%, parabola (II) dă s = 8348, adică. un număr destul de departe de Vertelot-ul dat și, prin urmare, poate, ar trebui să acceptăm aplicabilitatea parabolei (II) doar până la o anumită limită, mai mică de 40%. Cu toate acestea, numerele parabolelor (II) sunt, în general, nesigure.
Înainte de a merge mai departe, să ne concentrăm asupra faptului că pentru o lungă perioadă de timp (Yur, Kopp, Gerlach, Vertelo și alții) soluțiile de amoniac sunt citate ca exemplu de expansiune care există în unele soluții atunci când sunt amestecate cu apă. Dacă luăm, judecând după tabelul de mai sus, 1000 g de apă la 15 °, atunci volumul lor = 1000,84 metri cubi. cm, pentru 5% volum soluție = 1022,05, pentru 10% = 1043,04, pentru 15% = 1074,37, pentru 20% = 1084,01, pentru 30% = 1114,7. Prin urmare, dacă luați 1000 g de apă și 1000 g de soluție 20%, veți obține un volum de 2084,85 metri cubi înainte de amestecare. cm, iar după amestecarea 2086,08, adică va exista o creștere a volumului. De asemenea, luând apă și o soluție de 10%, obținem 2043,88 metri cubi înainte de amestecare. cm, iar după amestecare 2044,10, adică o creștere a volumului; dacă luați o soluție 30%, atunci înainte de a amesteca 2114,5, după 2148,7; deci expansiunea este in crestere.
Problema acestei expansiuni, însă, mi se pare, dobândește adevărat interes doar atunci când trecem de la mase finite de apă adăugată la cele infinitezimale și când, invers, ne imaginăm o anumită masă de apă amestecată cu o cantitate infinitezimală dintr-o soluție de diverse concentratii. Dar nu vreau să intru aici într-o analiză complexă a fenomenelor de modificare a volumului, pentru că, după ce am studiat mult timp modificările de volum, am ajuns la concluzia că este foarte dificil să studiez soluțiile din partea modificărilor lor de volum. .

noțiuni, deși au în spate demnitatea vizibilității. Mai mult, toate informațiile moderne despre acțiunea chimică arată necesitatea de a studia detaliile exact cu aceleași volume și de a traduce judecata în mase care acționează în volume egale. Și din moment ce tot ceea ce am văzut mai sus convinge de acțiunea chimică care are loc în soluții, apoi, din moment ce ud. greutatea arată exact masa conținută într-un anumit volum, atunci este evident că este mult mai fructuoasă să studiezi fenomenul din revers, adică la un volum constant, să studiezi modificarea greutății sau să studiezi bătaia. greutăți la diferite concentrații și creșterile acestora cu modificări ale compoziției.1
Aceste creșteri sunt bătăi. greutăți și sunt acei derivați pe care i-am studiat mai sus și care pentru soluțiile de amoniac de la 0% la 23% reprezintă din nou o linie dreaptă în funcție de compoziția procentuală: = -42,53 4-0,42r, iar de la 24% = -13,5 - 0,50r.

Voi acorda atenție faptului că aici, lângă apă, în alcool, dacă exprimăm compoziția nu în procente, ci într-un raport simplu al ambilor coeficienți a ieșit: 5 \u003d 2100, adică B este de aproape două ori mai mic decât A. și A
așa cum se vede unitatea de greutate,
L = 4253 și aproape de
bate greutăți de apă și amoniac, pentru că bate. greutatea amoniacului lichid la 15 °, conform definițiilor lui E. N. Andreev = 6160, prin urmare, diferența de sp. greutăți H_2O-NH_3 = 3931. Dacă în loc de NH_3 luăm amoniac caustic NH_4HO = NH_3H_2O în soluții, care conțin conţinând 48,57% NH_3, atunci conţinutul său p' = θ ¿57, iar P0T0MU parabolei (I) va lua forma $ = 9991,6 - 87,15p'I.OOp'2 [51]. Rezultă, așadar, aici, ca și pentru alcool (§ 87), că
1 Considerentul de mai sus, aparent, forțează alcătuirea expresiei apăsați greutatea unei substanțe conținute într-un anumit volum, adică prin acele variabile care la § 14 sunt notate cu q și q 'și numite compoziția volum-greutate, dar atunci va exista inconvenientul semnificativ că compoziția va fi variabilă. cu temperatura și, în același timp, foarte greu de înțeles simplitatea relației dintre soluții și anumiți compuși.
Mai mult decât atât, exprimarea compoziției într-un mod volum-greutate, așa cum am experimentat pentru alcool, nu oferă simplificări sau beneficii directe.

coeficientul B la p2 este mai mic decât A dacă compoziția este exprimată nu ca procent, ci pe unitate de greutate. Mai mult, aici, în ceea ce privește cele mai slabe soluții de alcool și acid sulfuric, cu A și B în parabola s \u003d CArBr2, semnele s-au dovedit a fi diferite, și anume cu A minus, cu B plus, ca alcoolul, tocmai pentru că amoniacul este mai ușor decât apa;
Rămâne să dau următorul tabel practic:

	15°dsda 15°dsds
NH_3	•-Pdpdt% HN3S –dpdt
0	9991.6-42.5-1.5129511-37.5-3.2
2	9907-41.7-1.8149437-36.7-3.5
4	9825-40.9-2.1169365-35.8-3.7
6	9744-40.0-2.3189294-35.0-4.1
8	9665-39.2-2.6209225-34.1-4.3
10	9587-38.3-2.9229158-33.3-4.6

Dacă procentul este P + Ç și temperatura = 15ψΓ, atunci la greutatea specifică s,
dat pentru pQ/Q și 15%, se adaugă valoarea = Q +
T (-^-) · Dacă în practică se dă o soluție mai puternică, atunci, amestecând-o cu o greutate egală de apă, urmează în bătăi. greutatea acestui amestec determină procentul de greutate, iar înmulțind cu 2, obțineți procentul unei soluții puternice.
Conform parabolei (II), nu consider posibil să se calculeze densitatea soluțiilor de amoniac, tocmai pentru că nu o consider de încredere nici pe aceasta, nici datele care au servit pentru aceasta. În general, în ceea ce privește soluțiile de amoniac, sunt necesare date experimentale noi, mai complete și mai precise decât cele cunoscute în prezent, fără de care nu există niciun motiv să ne oprim pe acest subiect.

§ 94. Dacă am luat conținutul de NH_3, și nu de NH_4OH, în soluții de amoniac, în timp ce în soluții de sulfat am luat H_2SO_4, și nu SO_3 și în alcool C_2H_6O, și nu $C_4H_{10}O$ eter, atunci acest lucru este doar pentru că, cu o diferență în conținutul de apă în legătură inițială (p = 100) esența tuturor relațiilor nu s-a schimbat deloc

este modificat și doar valorile absolute ale coeficienților se modifică. Prin urmare, în soluțiile de alcaline caustice, permanente, acceptăm conținutul nu al unui oxid anhidru, ci al unui compus apos KNO, dar prin aceasta nu vrem să spunem deloc că apa care intră în hidrat este semnificativ diferită de aceea. folosit pentru solutie, desi aceasta din urma poate fi indepartata prin evaporare, dar nu hidratata.

Soda caustică NaHO în soluții este atât de des folosită în practica de fabrică și de laborator, încât ar fi necesar să avem cele mai complete date pentru aceasta, dar până acum nu a existat o singură observare sistematică a expansiunii acestor soluții de la încălzire, iar în multe părți nu există un acord suficient între date. Tunnerman în revista farmaceutică Tromsdorf (2, No. 2, 18, 1830?) a publicat un tabel extins (52 de concentrații) bătăi. greutăți de alcali de sodiu. Dar originalul nu îl cunosc. Numerele sunt preluate din Handbuch der Chemie a lui Gmelin (ed. a V-a, 2, 71) și, având în vedere circulația generală a acestei cărți, nu consider necesar să le reproduc în forma în care sunt date acolo. Compoziția este exprimată ca procent de oxid anhidru (de la 30,22 la 0,302%). Oud. greutățile sunt date la 15°1 și probabil sunt legate de apă la aceeași temperatură și nu redusă la vid. Ambele traduceri sunt făcute de mine pentru acele numere medii indicate în tabelul de mai jos. Din datele lui Tunnermann, prin interpolare locală, am găsit mai întâi densitățile d corespunzătoare fiecărui întreg 3% de oxid de sodiu și apoi am calculat din ele ca bătăi. greutatea s și procentul de sodă caustică. Deoarece autorul oferă 52 de date și am primit doar 19 dintre ele, atunci fiecare număr din tabelul nostru corespunde cu aproximativ 5 numere Tunnerman și, în plus, s-au făcut anumite erori ale definițiilor individuale, deși, desigur, erorile generale ale metodelor și metode pentru determinarea bătăilor. Oud. greutățile sunt date de noi, precum și de Tunnermann, în fracțiuni din densitatea apei.
redus semnificativ, pe măsură ce ponderile analitice s-au păstrat, în zece miimi

1 H scrie: Réaumur sau Celsia. Este foarte posibil ca Réaumur, dar eu, urmându-l pe Gerlach, să cred că nu este dat decât Celsius

% Na^O	15°15° S 4o°/o Nano
30	1.4'2511423438.71
27	1.38071379134.84
24	1.3.4031338830.97
21	1.30351302127.10
18	1.26941268023.22

% Na2O	L 15° d ~ Ï5°15° S 4°% NaOH
15	1.23651235219.35
12	1.18261181415.48

9 1.13191130811.61
6 1.0848108387.74
3 1.0141104023.87
Din aceste date extragem următoarele:

% NaHO	15° S^-ds dp
0	9991,6—
5	10529108
10	11113122
15	11751140

% NaHO	15° 84°"ds dp
20	12407108
25	1283685
30	1329697
35	13809111

schimbarea rapidă a datelor de producție Tunnerman necesită
Atât de semnificativ și așa
ds
nye, care s-a dovedit și;
verificare/care poate fi căutată în agregatul altor observații. Dintre acestea, consider că este necesar să mă opresc asupra datelor lui Vertelo și Kohlrausch1, deoarece au observat la temperaturi apropiate de 15° și, prin urmare, observațiile lor pot fi comparate cu datele lui Thünnermann. Din același motiv, să luăm câteva date mai fragmentare de la alți cercetători.
Scuipat în „Comptes rendus de G Acad. fr.” (76, 1046, 1873), investigând cantitatea de căldură eliberată în timpul dizolvării substanței caustice.
1 Datele lui Schiff, Thomsen și alții nu pot fi aplicate aici deoarece se referă la temperaturi mai ridicate (18-20°), iar corecțiile de temperatură nu sunt cunoscute aici. O singură observație a lui Grotrian (Wied. Ann., 6, 539, 1879) poate fi citată despre schimbarea bătăilor. greutatea pe temperatura soluțiilor de sodă caustică. El a arătat că soluția la 19,31°, având s = 12124, la 29,31° = 12070, la 35,79° = 12033. ds
În consecință, pentru el, -^- = -5,4 la 24,3° și -5,7 la 32,5°. Prin urmare, , modificarea densității soluțiilor de hidroxid de sodiu la aceeași sp. greutate mai mică decât pentru acidul sulfuric.

sodiu, dă pentru 14 ° densitatea d și numărul de particule de apă m pe particulă de sodă caustică NaHO. Trebuie să presupunem că greutățile sunt legate de apa la aceeași temperatură de 14° (una dată m = : 27,8 d = 1,088 este dat la 7°), și prin urmare, conform lui Vertelo
calculăm s și p:

t	. 140 d 14°V15° s 4otd 14oP14° 8”4°”
2.571	1.49446.41491715.41.14012.611386
2.84	1.47043.81467837.41.0675.610659
3.29	1.43640.31433955.81.0463.8310450
4.09	1.38335.21381070.21.0353.0710340
5.58	1.31228.513102111.4.1.0231.4710221
8.78	1.22020.212184NYU1.000099916

Frigăruia a arătat că soluțiile sunt puternice, până la 7P = 6, se amestecă
iar cele mai slabe, zn = 6, cool

scăldat cu apă, emit căldură, așteaptă când sunt lichefiați cu apă; cea mai mare absorbție de căldură corespunde soluției m = 9. Reducerea se face tot timpul, în soluții tari și slabe, la amestecare cu apă și, în plus, este mai mult decât pentru KNO. Aceste relații arată din nou (§ 61) o asemenea complexitate a datelor termochimice și volumetrice, care le obligă să fie eliminate din considerarea inițială a subiectului, dar când problema dizolvării este cumva clarificată și soluționată, nou din partea schimbării beats. greutăți și dependență de acțiunea chimică, atunci se va putea trece la analiza relațiilor volumetrice și termice, care prezintă un mare interes teoretic și practic.
F. Kohlrausch (Wied. Ann., 6, No. 1 and 2, 1879) a investigat cinci soluții de sodă caustică și bătăile sale. greutățile sunt corectate din toate punctele de vedere, astfel încât nu trebuie să le aducem decât la 15°. Facem asta, ghidați de informații despre alte soluții, fără

1 Aceasta este o soluție saturată Vertelo.

observații pentru NaHO, dar numai pentru că temperaturile la Kol- rausha diferă puțin de 15°:

% NaHO	4.8710.8019.6629.6742.72 o/o
í° s la-du	1.05521.12191.22221.3331.4683
t==	15,2°16,1°15,3°15,8°15,3°
15° 5 4°	10553112231222231333714685

Acum comparăm constatările din datele celor trei cercetători.

P	Thünnermann Spit KohlrauschMean Parabolads dp
Λ 15° θ 5 TO	= 99929992999299929992116
5	10529105881056810555105661 14
10	1111311093111321111311133112
15	1175111614116941168611692111
20	1240712170122621228012241109
25	1283612720128661280712782107
30	1329623272133801331613315106
35	1380913788139371384513840104
40	—14307144101435814356102

Vertelo și Kohlrausch sunt interpolate pe părți parabole separate.
Voi cita și observația lui Gerlach (Spezifische Gewichte der gebrãuchlichsten Salzlõsungen, p. 56), care a vrut să se asigure că contracția în timpul dizolvării NaHO este la fel de mare pe cât se dovedește conform datelor lui Thünnermann. Gerlach a descoperit că, în realitate, este chiar mai mare, adică volumul soluțiilor slabe de hidroxid de sodiu este mai mic decât volumul apei conținute în soluție. În acest scop, Gerlach a luat o soluție normală de sodă caustică pură, care conținea exact 31 g de Na2O sau 4°/0 NaHO pe litru la 15 °, și a obținut d = 1,04342 pentru aceasta, corectând pentru gol, prin urmare, $ ^ - = 10425,3. Și deoarece aproximativ 4%-^- este aproape de 113,5, atunci pentru 5% s-^ = 10538,8, care este într-adevăr mai mult decât

în Tünnermann, dar mai puțin decât în Vertelo și Kohlrausch. Această observație a lui Gerlach este luată în considerare la derivarea mediei din tabelul precedent.

Ostwald în studiile sale din 1876 (Pogg. Ann., Ergãn-zungsband VIII, 154) definește ritmul. greutate (media de doi dan-200
nyh) 1,04051 cu o soluție de Na2O-f-102,5 H2O, adică care conține 4,195 ° / 0 NaHO. Presupunând că se face corecția pentru cântărire în aer, bate. greutate $^- = 10387,0 și presupunând ^ = -2,2 la 15°
-¡p- pentru 5% s = 10489. Acest număr este mult mai mic decât toate și nu a putut fi luat în considerare la derivarea mediei. Același autor în 1876 dă (J. pr. Ch., 18, 328), pentru o soluție care conține 4 ° / 0 NaHO, sp. volum 0,956632 sau densitate la 1,04533, ceea ce va da s - = 10446, iar pentru 5% 10559. Acest număr este apropiat de Gerlach și este luat la derivarea mediei.
Nicolas (Phil. Mag., 122, 1883) are de asemenea o observație pentru o soluție de NaHO -f-50H2O = 4,255%. Îi dă o plută-200 15°
densitatea 205 = 10471,2, care, după reducerea la gol, dă -^- = 10463,6, 15°
și deci la 5% 5-^θ- = 10548. Și acest număr este luat pentru a obține media, astfel încât pentru 5% media din tabelul precedent este luată din 6 definiții. Prin urmare, în acest număr, probabil mai puțin erori decât în toate celelalte, dar și în ea eroarea pătratică medie a mediei este ± 21, prin urmare, în alte numere luate din doar trei sau două observații și, în plus, există puține consoane între ele, eroarea a mediei va fi foarte semnificativ . În orice caz, eroarea medie nu este mai mică de
±30, iar din moment ce derivata este de aproximativ 100, rezultatul mediu
dă compoziția cu o acuratețe de y%, în timp ce derivația parabolică a crescut probabil și mai mult acuratețea în medie și trebuie să ne gândim că tabelul de mai sus nu conține o eroare mai mare,
Biblioteca „Runpverse”

ca și în ţq°/o· Neavând niciun motiv să prefer datele unui observator față de altele, am dat tuturor observațiilor aceeași pondere.
Judecând după medii, o parabolă a fost suficientă
s = 9991,6 + 115,8r -0,167r2.
În consecință, acele caracteristici ale derivatei care ar putea fi așteptate aici din datele lui Tunnerman depind, după toate probabilitățile, de erorile de observație. Ele apar clar când se compară diferiți observatori și când se compară cu cursul unei parabole. Dar nu trebuie să uităm că, cu observații la fel de imperfecte ca și pentru soluțiile NaHO, nu există nicio certitudine în niciun număr și, prin urmare, nu se pot trage concluzii exacte. Cu toate acestea, înainte de apariția unor definiții noi, mai precise, cred că este posibil, pe baza celor învățate mai sus, să se acorde atenție mai multor aspecte referitoare la soluțiile de sodă caustică.
În primul rând, este izbitor că aici, la fel ca în soluțiile de H_2SO_4, C_2H_6O și NH_3 într-o parabolă cea mai apropiată de apă, coeficientul A (la p) are un semn diferit1 decât B (la p2) și, mai important, valoarea Si de aceeasi ordine ca diferenta bate. greutățile corpului dizolvat și apă. Pentru acidul sulfuric, această diferență = 8530, prin urmare, 1% corespunde diferenței 85,3 și L pentru parabola (I) a acidului sulfuric = 4-76,5. În același mod, alcoolul are o diferență procentuală = -18,0, amoniacul are o diferență de aproximativ -36 și A = -42. Aici, pentru NaHO, ud. greutatea substanței dizolvate este 21300, prin urmare, 1°/0 corespunde diferenței 4-IS.O și aici A = 4-115,8. Prin urmare, primele

date · sugerează ideea că semnul și mărimea lui A într-o parabolă (I) apropiată de apă sunt determinate de diferența dintre bătăi. greutatea corpului dizolvat și a apei. Această remarcă necesită, desigur, o verificare riguroasă pe un număr mare de exemple înainte de a o accepta ca concluzie și, prin urmare, o voi ține cont în continuarea extinderii pentru a o respinge sau întări. Ideea aici este că
1 Această împrejurare nu se repetă în alte cazuri, de exemplu, în soluții de NaCl, KNO.

Numerele considerate mai sus nu au încă o diversitate suficientă în raport cu apa (de exemplu, în ceea ce privește solubilitatea), și vom întâlni compuși de cea mai diversă natură și numai atunci când ne vom familiariza cu ei vom putea judeca cu încrederea în dependența lui A de anumite proprietăți ale substanței dizolvate.
S-ar putea crede că parabola găsită nu corespunde celor mai puternice soluții posibile. NaHO. Pentru 46,4%, dă $=15005, iar observațiile lui Vertelo 14917, diferența 88. Hermes (Pogg. Ann., 119, 1863) a arătat că soluțiile puternice de hidroxid de sodiu (1,385 la 0°) dau cristale care conțin 29,8% Na. conţinând 2NaH2O-f-7H2O sau 38,83% NaH2O. Se poate crede că această compoziție este compoziția feței pentru aplicabilitatea parabolei găsite (sau apropiate). Hermes scrie că cristalele se topesc la -|-60 și dau ud lichid. greutatea 1,405,1 și la 38,83 NaHO (=30,1% Na2O) parabola (.1) dă s = 1,424 la 15°. Dacă luăm 29,4% Na2O sau 37,9% NaHO în soluția rezultată, atunci se calculează s= 1,414. Mi se pare că fără noi definiții atente, concluziile ulterioare vor fi lipsite de soliditate și, prin urmare, din partea mea, nu consider că problema limitei de aplicabilitate a parabolei (I) este acum rezolvabilă. Totuși, voi sublinia că Schiff dă (Fresenius Zs. anal. Ch., <?, articol de Gerlach) pentru 50% NaHO d = 1,540 și pentru (I) $ = 1,536, prin urmare, încă mult peste limita de observație , luate în considerare, poate că există o aplicabilitate a parabolei găsite mai sus.
În regiunea (până la 40%) în care aplicabilitatea parabolei este foarte probabilă, modificarea volumelor poate fi evidentă dacă volumele soluțiilor sunt calculate cu un număr constant de particule (ca în § 55) sau, chiar mai mult pur și simplu, cu o masă constantă a soluției. Aceste ultime numere se obțin direct prin împărțirea masei soluției luate (luăm 1 kg pe greutate specifică, coeficientul va arăta volumul constantei
1 Nu este menționat în declarația mea la ce temperatură.

masa la un continut variabil de dizolvat
substante
si apa:
NaHO = 0100200300400 g
NU = 1000900800700600 »
Greutate 1 cu. vezi 0.99921.11331.23741.33151.4356 »
Volumul v = 1000.8898.2808.2751.0696.6 cu. cm
Volumul apei = 1000.8900.7800.6700.6600.5"
Diferența 0,0—2,5+7,6+50,496,1 »
Pentru soluțiile slabe (după cum se știe de mult), compresia este atât de mare încât volumul soluției este mai mic decât volumul apei pe care

o conține. Dacă facem același calcul pentru o soluție de amoniac care conține 10°/0 NH_3, atunci obținem un volum de 1000 g = = 4043,1 metri cubi. vezi. Aceste 1000 g de soluție conțin 900 g de apă-|~ C-100 g de NH_3, sau 205,9 NH_4OH ψ 794,1 g de apă. În orice caz, volumul de apă aici este mult mai mic decât volumul soluției și, prin urmare, „diferența de modificare a volumelor care apare atunci când acizii sunt saturati cu soluții de alcali de sodiu sau amoniac (§ 7) devine complet de înțeles. - sodiul dă expansiune, amoniacul se contractă.

§ 95. Tot ce s-a notat mai sus în legătură cu soluțiile de NaHO, se aplică complet soluțiilor de potasiu caustic KNO. Chiar și toți aproape aceiași cercetători. Dar aici există cel puțin o observație completă a expansiunii de la încălzire. Frankengheim (Pogg. Ann., 72, 422, 1847) a fost cel care a determinat că o soluție a cărei sp. greutatea la 0° = 1,2738, reprezintă volume: 0°= 1, 20°=1,00853, 40° = 1,01752, 60° = 1,0298, 80° = 1,03689 și 100° = 1,04727a greutate la apă la 4 °, apoi considerând-o \u003d 10.000 l, după ce am ajustat pentru cântărire în aer, avem sp. greutate:

t = 0°   20°40°60°80°100°
s -^5" 12733   12625, 12514123981228012158

Aceste numere sunt exprimate foarte precis prin egalitate:

S¿ = 12 733 - 5,30g - 0,00437g2.

ds
Prin urmare, \u003d - 5 * 30 - 0,00874g; şi determinantul expansiunii 10° = 4,24 [52]. Soluțiile de NaCl nu au o sp atât de mare. greutate, nici valori atât de mari ale determinantului de extensie. În acidul sulfuric, un astfel de determinant de expansiune corespunde unei soluții care are o sp mult mai mică. greutate (aproximativ 1,1), prin urmare, soluțiile de potasiu caustic se extind la bătăi egale. greutățile sunt mult mai mici decât soluțiile de acid sulfuric și aproape ca soluțiile de NaCJ. Judecând după observația lui Grotrian (§ 94), o soluție de ¡NaHO cu mai puține sp. greutatea (1,22 la 0°) se extinde mai puternic -5,4^.

Tunnerman (1. p.) a făcut 26 de determinări de bătăi. greutatea soluțiilor KNO și dau următorul rezultat:

%CHO= 5   1015202530
% K_2O = 4,196   8,39312,58916,78520,98225,178
15° d — = 1,0394   1,08091,12611,17481,22741,2845
15° s -To' = 10385   10799112501173612261 12831

Vertelo (S. g., 76, 1044, 1873) a dat următoarea serie de observații dacă compoziția soluției este KNO tnH20:1

m   dtmdtmdt
3.06 1.53216°4.111.45212.5°11.001.21515°
3.28 1.512125.201.39212.515.301.16710
3.52 1.499137.021.30714.555.31.05211.5

Pentru a trece de la aceste numere la numere comparabile, trebuie făcut, pe lângă transformarea m în p, o modificare ud. greutate în raport cu temperatura apei, luată ca 1, și cu temperatura soluției, iar aceste corecții sunt imposibile fără presupuneri și de aceea am presupus că ud. Greutățile scuipatului sunt date în raport cu apa la 15 °, deoarece o astfel de normă este destul de comună în Franța,

1 Nu dau patru observații pentru care să nu fie indicată temperatura.

și apoi, pe baza numerelor date de Frankenheim, cred că ds
a trăit că o schimbare pentru soluțiile de potasiu caustic are loc cu o schimbare a densității, așa cum se întâmplă în soluțiile de sare comună. Astfel, se obțin următoarele numere, a căror eroare probabil nu depășește erorile determinărilor făcute de Vertelo:
P = = 50.448.7'' 46.943.137.430.722.016.95.33
15° 5 40- = = 1.5311.5071.4951.4481.3891.3051.2141.1641.050
Din aceste date avem:
p~- = 515203035404550
15° =1046911454119541297613590141601471915260'
Toate datele lui Vertelo sunt mai mari decât ale lui Tunnerman, iar diferența este atât de mare și atât de constantă încât probabil depinde de o eroare sistematică. Datele Kohlrausch (1. s.) sunt mai apropiate de Vertelo și corectate în toate privințele și, prin urmare, rămâne doar să le aducem la 15 °:
p = 4,19 8,4216,7825,1133,3341,7 % CNR
1° s =1,0382 1,07731,15821,24241,32951,4255
t = 14,7° 16,7°16,4°16,3°16,7°
15° s^ = 10381 10777115881243113303l4263
Prin urmare, datorită apropierii de datele Turner și mai mare claritatea observațiilor, derivăm direct dependența parabolică:
s \u003d 9991,6 -f- 90,43r -f- 0,280 / A
Conform acestei parabole pentru soluțiile Kohlrausch
15°
= 10375 10773115881243913316l4250

GL. V § 95. CCW

Diferențele dintre sp observat și calculat. greutăţile nu depăşesc contradicţiile dintre Kohlrausch şi Vertelo. Pentru soluții „comparativ la fel de slab studiate ca soluțiile alcaline, nu se poate aștepta un acord mai bun și orice concluzie este supusă îndoielii. Pentru a verifica datele anterioare, voi cita observații fragmentare ale lui Ostwald și Nicolas. Ostwald (1. p.) pentru ^qõ - definit ud. greutatea soluţiei care conţine 5,6% = 1,0519, prin urmare, -^- = 10513, iar prin parabolă = 10508. Nicole (1. s.) pentru?
Soluția KNO-|-50H2O = 5,858% d = 1,05325, prin urmare, s - = 10526 și 10 525 conform parabolei.trebuie urgent completată de observații mai atente. Este de remarcat mai ales aici că derivata ^- = 90,43 ψ 0,56p crește odată cu creșterea procentului, iar pentru NaHO • ds
j^=115,8 - 0,334r scade. Aproximativ 28,4% ambele derivate sunt egale. Remarc aici că Vertelot (1. p.) scrie că până la m = 5,6, sau cu puțin peste procentul menționat, soluțiile puternice de sodă caustică emit aceeași cantitate de căldură, amestecându-se cu apă, ca și soluțiile de potasiu caustic. În ceea ce privește volumele acestor soluții, un kilogram dintr-o soluție de 5% (s = 1,0451) ocupă un volum de 956,9 metri cubi. cm, eu sunt apa continuta in ea, 950,7 metri cubi. vezi, prin urmare, nu mai există pentru cele mai slabe soluții ale fenomenului care există pentru NaHO. Dacă lângă apă, care bate. greutate \u003d $ 0, soluțiile urmează parabola s \u003d sQ-\- Ap-\- Bp2, apoi volumul a 100 de părți în greutate ale soluției este , iar volumul de apă conținut în soluție =
.1 Aceste volume pot fi mai mari sau mai mici

1 Dacă densitatea apei $ 0 este luată = 1 și slabă, adică p mic, numai pentru care există fenomenul (volumul soluției este mai mic decât volumul

unul pe altul, iar dacă definim condiția de egalitate a ambelor ocoluri, atunci va fi clar când se va produce unul sau altul dintre fenomene. Această condiție este următoarea: $ =—“—De aici $0 = \u003d (A4 "Bp) (100 - p). Deoarece p este o cantitate mai mare de 0 și mai mică de 100, iar 0 $ sau densitatea apei este aproape de 10.000 (conform metodei de exprimare a parabolelor pe care o folosim) , atunci întotdeauna, pentru orice p, va fi mai mare de 100, și cu cât mai mare, cu atât p mai mic. Prin urmare, A-\-Bp trebuie să fie și mai mare de 100, iar egalitatea este posibilă numai pentru p mic. Și, prin urmare, dacă A este o cantitate negativă (alcool, amoniac), atunci condiția nu este îndeplinită când p mic, deoarece B este întotdeauna mic în comparație cu A. Condițiile pentru posibilitatea ca volumul soluției să fie egal cu volumul de apă conținut în ea ar trebui luat în considerare, în primul rând, un conținut mic de substanță dizolvată și, în al doilea rând, o valoare pozitivă mare a lui Ar, și anume, cel mai bine este dacă A este mai mare de 100. Pentru soda caustică, este \ u003d - | - 115,8, cu negativ B. Dacă B, ca și potasa caustică, este o valoare pozitivă și A este mai mică de 100, atunci cu p mic, valoarea lui A-]-Bp va fi mai mică de 100 și, în consecință, condiția de egalitate a volume de apă și soluție nu vor apărea, iar cu o valoare mai mare a p, coeficientul va fi deja mai mare de 100, iar probabilitatea de apariție a stării scade. Prin urmare, valoarea lui A apare cel mai clar. Dacă este pozitivă și mai mare de 100, atunci poate apărea fenomenul luat în considerare. A nu este altceva decât atunci când p = 0 și am văzut asta
apă conținută în ea), atunci starea de egalitate a volumelor poate fi văzută imediat.
100
pentru că atunci s = _? sau deoarece p este mic, atunci această fracție poate fi
1 4 "P prezent în formă. Prin urmare, dacă greutatea specifică a unei soluții de 1% este mai mare de 1,01, iar o soluție de 5% este mai mare de 1,05 etc., atunci volumul de apă va fi mai mare decât volumul de soluția obținută din acesta.Un astfel de caz și disponibil pentru NaHO, Na2CO3, MgSO4, LiHO, Ba (HO) 2. Ho, chiar și pentru cele mai grele săruri, greutatea specifică este mai mică decât cea de mai sus (de exemplu, pentru 5% BaJ2 1,045, pentru 1% Pb(N03)2 = 1,008).

Fața A depinde de diferența dintre bătăi. greutățile corpului dizolvat și apă. Cu toate acestea, nu există nicio îndoială că valoarea lui A este determinată, fără îndoială, de alte circumstanțe și condiții. Acest lucru se poate observa din faptul că pentru soluțiile de hidroxid de potasiu A = 90,43, iar pentru soluțiile de NaHO A = 115,8. Dacă valoarea lui A a fost determinată doar de o condiție pentru densitatea solutului, atunci diferența dintre valorile lui A pentru NaHO și KNO ar fi egală cu ïθθ a diferenței dintre sp. greutate sau ar fi aproape de ea. Oud. greutatea NaHO = 21300, KNO = 20440, conform definițiilor lui Philol (Ann. Ch. phys., 21, nr. 3), sutimea din diferența lor = 8,6,

iar diferența A ajunge la 115-90,4 = 25,4, adică de trei ori mai mult. Și acest lucru se repetă în alte cazuri. Pentru a analiza motivul pentru aceasta, este suficient să acordăm atenție chimiei soluțiilor din acea parte, de care nu am atins încă, dar din care vom lua în considerare soluții în mod repetat în cele ce urmează.
Oricare ar fi cauza dizolvării, este în orice caz un fenomen de împrăștiere a materiei, iar acest lucru este cel mai evident în soluțiile slabe. Substanța dizolvată în ele este dispersată, ruptă în particule și, în acest fel, este similară transformării în abur. Recent, așa cum am menționat deja (§ 69), Van't-Гоφ a demonstrat această idee în cel mai excelent mod prin paralelismul presiunii osmotice cu presiunea gazoasă. Răspândite sau izolate de acțiunea reciprocă, particulele unei substanțe trebuie, fie în soluție, fie în perechi, să aibă proprietăți care depind în mod clar de greutatea sau masa lor. Volumele de particule în vapori se formează și sunt aceleași. Ceva asemănător cu acesta trebuie așteptat în soluții și, într-o măsură mai mare, cu cât particulele sunt mai îndepărtate unele de altele sau soluția este diluată. Prin urmare, greutatea particulelor ar trebui să afecteze densitățile soluțiilor, în special cele diluate, iar derivata la p = 0 sau A exprimă densitățile celor mai diluate soluții. Prin urmare, A trebuie să depindă de nu. numai pe densitatea substanței dizolvate, dar și pe greutatea sa parțială sau p
din acel particular -¿ (P este greutatea particulei, d este densitatea), care este

numit volum parțial sau specific. Pentru NaHO, volumul specific = 18,7, adică aproape același cu volumul particulelor
56
apă, pentru KNO, volumul specific = 2 θ4^-=:27,4 este mult mai mare decât volumul particulelor de apă și, prin urmare, creșterea sp. greutatea este mai mică decât cea a NaHO, iar A este mai mică pentru soluțiile KNO decât pentru soluțiile NaHO. Nu se poate aștepta proporționalitate, relațiile sunt complexe, trebuie investigate, acumulând fapte ponderate și verificate.
Nu pot lăsa soluții de alcalii obișnuite precum amoniacul, potasiul, sodiul, fără să observ din nou că acest subiect a fost studiat până acum atât de incomplet și atât de puțin precis încât dezvoltarea ulterioară poate duce la alte rezultate decât sunt posibile în prezent. Hugo Schiff (§ 22) a considerat posibil să exprime într-o singură parabolă modificarea densității tuturor soluțiilor de alcool, dar pentru aceasta trebuia să permită erori inexistente de o amploare semnificativă în definițiile existente. Am găsit 4 parabole necesare. Dar dacă permitem posibilitatea unei erori de ± 10, mult 20, atunci în loc de parabole (II), (III) și (IV) s-ar putea lua una. Și pentru soluțiile alcaline, eroarea (media este mult mai mare de ± 10, probabil ajunge la ± 50, chiar 100 în unele cazuri și, prin urmare, unde am putea recunoaște doar o parabolă (de la 0 la 40 ° / θ KNO, NaHO) , poate, va trebui să admită în timp câteva. Există chiar motive pentru a permite acest lucru, dar nu le consider suficient de puternice pentru a fi afirmate.
§ 96. Soluțiile de oxid de litiu apos sau litină caustică au fost investigate de Kohlrausch în același memoriu menționat în § 94. El dă:
p= 2,50   4,997,71
t°

s-¿¡0= 1,0276 (¿ = 17,8°)   1,0540 (¿ = 20,5°)1,083 (¿ = 18,0°)
Din observațiile lui Kremers și Gerlach, pe care le vom prezenta în capitolul următor, se știe că la temperaturi obișnuite expansiunea soluțiilor de clorură de litiu este mai mică decât cea a NaCl.

și KC1 și diferă puțin de expansiunea apei în sine, adică „temperatura caracteristică” (§ 17) este scăzută și, prin urmare, se poate crede că litinele sunt mici pentru soluții. Acceptând asta la ud. greutate ds
1.1   \u003d -3, iar cu soluții mai slabe, proporția se modifică mental ud. greutate, ajungand la apa pana la -1,7 la acele temperaturi (de la 15 la 20°) la care trebuie sa facem o corectie, cred
Permiteți-mi să schimb ușor rezultatul lui Kohlrausch
p = 2,50   4,997,71
15° s = 10281   1055310838
Parabola 10280   1055410837
5= 9991,6 + 118,06r — 1,084r2.
Prin urmare, aici A a ieșit nu numai pozitiv și mai mare de 100, ci și mai mare decât cel al sodei caustice. Și din moment ce compușii de litiu au o sp mai mică. greutate decât compușii de sodiu corespunzători (LiCl 2,04, NaCl 2,15, $Li_2SO_4$2,21, Na_2SO_4 2,65 etc.), atunci putem crede că LiHO are și o densitate mai mică decât NaHO și, prin urmare, dacă valoarea lui A depindea exclusiv de densitate solut, ar trebui să fie mai mic aici decât în soluțiile de NaHO. Deoarece A este mai mare de 100, trebuie să ne așteptăm aici (§ 95) că volumul soluției va fi mai mic decât volumul de apă conținut în soluție. Parabola dă pentru 5% $= 1,0555, pentru 10% 1,1064, prin urmare 1000 g din prima soluție are un volum de 947,4 metri cubi. cm, iar apă 950,8. Volumul unui kilogram de soluție 10% = 903,9, iar volumul de apă conținut în soluție este 900,7. Dacă parabola găsită de noi este aplicată mai mult de 8%, ceea ce ar fi de așteptat, atunci volumul de apă va fi egal cu volumul soluției la conținutul p, care va fi determinat de egalitatea 9991,6 \u003d (118,06 - 1,084r) (100 - p), prin urmare p \u003d 8,4, adică la 8,4% LiHO, soluția ocupă exact același volum ca apa pe care o conține; cu un conținut mai mare, volumul soluției va fi mai mare decât apa, iar cu unul mai mic, compresia este astfel încât volumul de apă

mai mult decât soluţia derivată din aceasta. Dintre substanțele studiate până acum în soluții, acest fenomen era cunoscut pentru NaHO, Na_2CO_3, putem adăuga aici LiHO și, probabil, vor mai exista și alte substanțe care au greutatea particulelor relativ mici, dar mai grele decât apa și mai ales la p scăzut. sau în soluţiile cele mai diluate. Acidul sulfuric, deși compresia lui este mare, nu reprezintă fenomenul luat în considerare în apropierea apei, deoarece parabola lui (I) are A mai mic de 100. Dacă luăm acidul sulfuric însuși, atunci, în ciuda creșterii densității care apare atunci când o mică se adaugă cantitatea de apă, totuși volumul soluției este mai mare decât volumul acidului sulfuric însuși. Deci, la 0 ° 1000 g de H_2SO_4 ocupă un volum de 539,7 metri cubi. cm, și 1000 g dintr-o soluție de 99 ° / 0 de 539,2 cu. cm; dar volumul de acid sulfuric conținut în această soluție este mai mic decât volumul soluției, deoarece = = 534,3 metri cubi. vezi Din acest exemplu, precum și din analiza fenomenului, este evident că fenomenul

observat cu NaHO, Na2CO3 și LiHO, depinde, ca și raporturile de volum în general, nu de puterea acțiunii chimice, ci de cea artificială. mod de a lua în considerare fenomenele care apar în timpul dizolvării. Pe baza totalității unor astfel de considerații, mi-am format convingerea sus-anunțată că, studiind modificările volumetrice ale soluțiilor, nu vom face decât să complicăm problema, care este deja foarte complexă. Așadar, în prezentarea care urmează, propun doar ocazional atingerea rapoartelor volumetrice ale soluțiilor, mai ales că din ud. trecerea greutăților la volume este extrem de ușoară.

Dintre densitățile soluțiilor alcaline, baritul caustic este cunoscut și sub forma unei singure soluții care conține 2,67°/0 BaH2O2. Bataia lui. greutate 18 2° 15°
-J5- după Kohlrausch (1. p.) 1.0271. Când este probabil aproximativ 10 277 și, prin urmare, A în parabolă ar trebui să fie aproape de -] - 106,7 · § 97. Încheind capitolul referitor la soluțiile alcaline, voi oferi o comparație a bătăilor. greutăţi şi volume specifice ale anumitor soluţii parţiale ale corpurilor studiate de noi. Toate ud. greutățile sunt legate de gol, la 15 °, de apă, numărarea bătăilor. greutatea sa este de 1 la 4°. Prin v bătăi notate.

volumul soluției[53]. Se iau greutățile atomilor: H = 1, 0 = 16, S = 32^ N=14, Na = 23, K = 39, Li = 7, Ba = 137:

+200H2θ + yuon2o +20HЧ) +10HO
m 15° 15° 15° 15°
40 USD VS 40V5 40V V
LiHO= 24 1.006935991.014517981.0687359.31.1230181.7
NaHO= 40 1.011935971.025217951.1133359.31.2042182.7
KNO = 56 1.013136091.026618081.1275369.01.2249192.7
NH4HO= 35 0.997236450.995218450.9813402.60.9669222.4
Ba(HO)2 = 171 1,04753600——— '———
SO2(HO)2 = 98 1,017236361,033918361,1525397,41 2646219,8
NH3 = 17 0,997236270,995118260,9804384,50,9640, 204,3
C2H6O = 46 0.997936540.994918550.9816413.60.9704232.9
tNYu -3603-1801.5-360.3-|80.15

Această comparație arată, în primul rând, că volumele specifice de soluții nu pot oferi prin ele însele o bază fermă pentru judecăți despre fenomenele care apar în timpul dizolvării. volume specifice, deși Vertelo cu 10 ani mai devreme (S. g., 76, 1046, 1873).) arătase deja că această echi-rezidualitate este doar aproximativă, iar înlocuirea sodiului cu potasiu nu dă o diferență constantă* de volume specifice = 10, ci de la 9 la I. În soluții de alcaline caustice la o diluție mare (100). sau 200H20) diferența este aproape de 12, la o diluție mai mică (10 sau 20H2O), este aproape de 10. Această variabilitate a diferenței în volume specifice este și mai vizibilă la compararea soluțiilor de LiHO și NaHO sau KHO și NH4HO. În acest ultim caz, diferența NH4-K se modifică de la 36 la 29,7 la trecerea de la soluții cu -{-200 la soluții cu -|-10H2O. Raportul dintre C2H8O și NH4OH are un caracter invers. Volumele specifice depind de

1 În volume specifice, există un avantaj indispensabil al vizibilității și altul, de asemenea important, este diferența dintre soluțiile mai mari și mai mici decât cea a apei, sp. greutatea dispare. Astfel, volumele specifice ale soluțiilor de acid sulfuric se dovedesc a fi apropiate de volumele specifice ale soluțiilor NH4HO, dar diferența este, de asemenea, variabilă aici. La m = 200 este pentru NH4HO - H2SO4

= 9, la m = 100 este aproape la fel, dar la m = 20 este = 5,2, la m = 10 este doar .3,6. Prin urmare, acest avantaj al unor volume specifice este doar aparent și; ca sa zic asa, doar seducator, nu adevarat

52*

greutate parțială și bătăi. greutate, și nu există nicio îndoială că bd. Greutățile soluțiilor depind atât de densitatea substanțelor dizolvate, cât și de greutatea parțială a acestora. De aici își are originea dependența îndepărtată care există între volumele specifice de soluții și compoziția lor. Dar chestia devine, cred, mai capabilă de dezvoltare atunci când ne întoarcem direct la oud. greutățile soluțiilor. În primul rând, este evident că densitatea corpului dizolvat afectează valoarea sp. greutatea soluțiilor este foarte clară, deoarece alcoolul și amoniacul dau soluții cu mai puține bătăi. greutate (și volum specific * mai mare) decât apa, care sunt ele însele mai ușoare decât aceasta. Iar compușii de potasiu, care sunt mai ușori decât compușii de sodiu, dau, la un procent egal, soluții KNO mai ușoare decât NaHO. Dar compușii de litiu, care sunt mai ușori decât compușii de sodiu, dau soluții alcaline mai grele în procente egale. Aici, evident, și în alte cazuri ascunse, se manifestă influența greutății parțiale, deoarece în compușii cu litiu este mai mică decât în cei cu sodiu. De aceea, rezultă că, cu cantități parțiale egale, densitatea soluțiilor de LiHO este mai mică decât a NaHO, iar soluțiile de KHO și $Ba(HO)_2$ au o sp și mult mai mare. greutate. Dar acum trebuie să ne limităm la această concluzie, deoarece numai prin înmulțirea numărului de soluții se va putea stabili clar influența greutății parțiale a corpului dizolvat asupra densității soluțiilor.

In concluzie, atasez tabelul 1 batai. greutatea soluțiilor caustice 15 °
potasiu şi sodă caustică pentru -¡^ în gol, numărând bătăile. greutatea apei la

1 Concluzia la care am ajuns este foarte diferită de cea făcută de Gerlach (în Zs. anal. Ch., 8, 279, 1869) pentru potasa caustică:

10% 20%30%40%KH
15°
1.083 1.1771.2881.411at
Diferența —9 —14—8+5

Pentru soda caustică, concluziile sunt similare. Diferența față de concluziile lui Schiff este și mai semnificativă pentru KNO, dar din nou pentru NaHO concluzia este aproape de cea pe care am făcut-o.

15°= 0,99916 și, deoarece acuratețea datelor este îndoielnică, până la ± ї0000 > atunci dau doar miimi:

P = 5 10152025303540%15° 4°
NaHO = 1,057 1,1131,1691,2241,2781,3321,3841,436
KNO -1.045 1.0921.1411.1911.2431.2961.3501.40615° 4°

22 mai 1887 Bablovo

Capitolul VI

SOLUȚII DE ACIZI MINERALI

§ 98. Dintre soluțiile acide, cu excepția soluțiilor sulfurice (Capitolul III), clorhidric sau clorhidric HG1 este cel mai bine

studiat, tocmai pentru că Kremer (Pogg. Ann., 108, 141, 1859) și
Marignac (1870, § 19) au determinat dependența s. de la t și de la p.
Marignac a dat direct definițiile sale, făcute de la 0 la 30°, forma
o'/= o'o - - Dt - Et2, pe care am folosit-o în studiul soluțiilor.
alcool (cap. IV); bataia lui. ponderi corectate din toate punctele
de vedere,
astfel încât să-i poți da direct rezultatele și apoi să
cercetezi
kremeri HC1 + tpH2O: conduc la aceeași formă.Compoziția se exprimă
t = 6,25 S = 11304,0 - 5,049g + 0,00005g2P = 24,161
12,5 10736,7 - 3,001g - 0,01666g213,96
25 10394,6 - 1,580g - 0,03253g27,50
50 10206,5 - o.673g - 0,04378g23,90
100 10107,1 - 0,31 Zg - 0,04845r21,99
200 10056,0 - 0,173g - 0,04847g21,00
Dacă comparăm aceste extensii cu aceleași bătăi. solzi cu soluții în
expansiune de NaCl și H2SO4, atunci pentru NaCl sunt mai mici decât
pentru HC1 și H2SO4, iar pentru soluțiile acestor doi acizi sunt
aproape aceleași ds
si la fel. Pentru comparație, să comparăm valorile la 0° (§ 37):
1 Se presupun greutăți atomice: H = l, Gl = 35,5, 0 = 16. Substituția
Gl = 35,37 poate fi de valoare reală doar pentru soluții foarte
puternice.
Biblioteca „Runpverse”
GL. VI § 98. HCI
.823
0° «40=1,13 1.071.041.021.01
ds í HCl 5,05 dt t H2SO* 1.633.00 2.971.58 1.63• 0.67 0.680.31 0.40
Evidenta asemanarii iese in evidenta mai ales in faptul ca
semnul
coeficientul y la t2 pentru soluțiile slabe de HCl este negativ, iar
pentru o soluție cu sp. greutate 1,13, mic, dar pozitiv. Aceasta
înseamnă că în jurul unei densități de 1,13 acest coeficient = 0.
Desigur, acelaşi fenomen am văzut și cu acidul sulfuric (§§ 33, 34 și
37), și mai mult, schimbarea de semn acolo corespunde unei soluții
având o densitate. de aproximativ 1,2. În general, modificarea în D și
E în formula S = S0 - Dt - Et2 depinde în mod explicit de sp. greutate.
Pentru NaCl, Na2SO4 etc., valorile lui D sunt mai mici la acelaşi 50,
iar dependența lui D de densitate este exprimată mai simplu decât, de
exemplu, pe m sau p.1
Atributele Kremere (ca § 16) bate. greutăți și volume până la 19,5°:
cu J 19,5° d 19,5°0o40°60°80°100°
8,9 1,0401 v == 0,995571,007071,015881,02639 1,03855
16,6 1,07043797811665267638O1
25,5 1,10102218771794279138б7
35,8 1,13300799901969298640б6
46.6 1.16080.989821.010632108——
Prin conversia concentrațiilor în procente, corectând
bătăile. greutate pe
temperatura apei, adică referindu-le la apă la 4 ° =
10.000, jumătate "
ceai:
P θι 4o19.540°60°80°100° 4°
8,18 s = 10430103841031110222101179999
14.24 10753106861060310511104081O295
20.32 11077109911089610797106931O582

26,36 114151131011199110921098210869
31,79 11706115871146511348——
1 Acest lucru poate, și poate, și ar trebui explicat în funcție de
din faptul că atât s, cât și D și E stau într-o dependență parabolic de p, dacă invarianța (cu modificarea temperaturii) a compoziției anumitor compuși care alcătuiesc limitele de aplicare a parabolelor, pe care am constatat-o pentru alcool (Capitolul IV), este general valabil.

Aceste numere sunt exprimate prin egalități: 1
p \u003d 8,18 st \u003d 10429 - 2,05 * - 0,0225 * 2
14,24 10754 - 3,25* -0,0137*2
20,32 11077 - 4,24* -0,0071*2
26,36 11415 - 5,21 * - 0,0025*2
31,7V 11706 - 6,16* - 0,0032*2
Gradul de concordanță dintre aceste formule și observații poate fi apreciat din exemplul unei soluții medii, p = 20,32%:
*= 0° 19,5°40°60°80°100°
Experiență 11077 10991108961079710693105 82
Formula 11077 10991108961079710692105 82
Din acest acord, este evident că metoda folosită aici corespunde realității într-o măsură suficientă și facilitează toate investigațiile referitoare la extinderea soluțiilor.
Kolb (S. g., 74, 737, 1972) a dat o serie extinsă de definiții
0° 15°
densități la æ la -θθ-. Bataia lui. greutățile sunt corectate în raport cu cântărirea în aer și, prin urmare, este necesar să le raportăm doar la 4 °, dar această corecție este doar mai mică de 2 (dacă greutatea specifică a apei este de 10.000) la cea mai mare concentrație și, mai mult, , este același pentru 0 și 15 ° și, prin urmare, afișez direct diferențele $0 - $15:
P .0° dõ“°,15° d 0°“O—“I δP.0° d0°do°So—Si
0 1000099937*25,96113701130862
2,22 101161010313*29,72115691150465
3,80 10202101891331,50116661158878*
6,26 103351031025*34,24118061173076
11.02 10581105572436.63119311184487*
15,20 108021075151*38,67120261193888*
18,67 10988109493940,51121101202189
20,91 11101110485341,72121651207491*
23,72 112581119662*43,09122161212492
1 Metoda folosită aici pentru a trece de la datele Kremers la cantități care fac posibilă compararea cu alți observatori este mult mai ușoară, mai directă și mai precisă decât cele adoptate în §§ 16 și 33.

Diferențele s0 - s15 cresc cu p și pot fi exprimate cât mai exact posibil prin egalitate
s0 - s15 = 7,1 + 2,241 p - ЪЛШр*. (a>
Deși această formulă oferă pentru jumătate din datele lui Kolb cifre mai mari decât experimentul, pentru cealaltă jumătate și, în plus, în întrerupere, acestea sunt mai mici. De exemplu, pentru 2,22% experiență 13, formula 12,07; pentru 3,80% experiență 13, formula 15,60; pentru

15,20% și 18,67 experiența 51 și 39, formula 41.83 și 48.48. Comparând numerele Kolb cu cele ale lui Kremers și Marignac, este ușor de observat că unele numere Kolb sunt foarte departe de adevăr, în timp ce altele, care sunt marcate cu un asterisc, sunt mai aproape de acesta. Prin urmare, apoi le-am calculat numai pe aceste ultime și am obținut:
% - s15 = 7,1 + 3,00r -0,0233/A (b)
Dar vom vedea în continuare că în această formă numerele Kolb pentru extensie nu pot fi considerate de încredere.
Grotrian (Pogg. Ann., 160, 256, 1877), determinând vâscozitatea soluțiilor, dă următoarele bătăi. greutăți (se referă la 4° și gol, după Wiedemann Annalen, 8, 539, 1879):
3,99% 8,20° = 1020220,90° = 1017627,66° = 10156
8,791 9,14 =1043420,39 =1041027,78 =10385
17,95 10,12 =1090420,10 =1086229,76 =10819
29,95 10,52 =1152719,42 =1147832,05 =11403
Conform acestor date, găsim greutăți la 15 și 30°:
15°L L30°
P = 3,99-¿- = 10190 4°^ = 10148$ib - s30 = 42
8.79104221037943
17,95 108841081866
29,95 115021141577
Aceste numere nu sunt numeroase și suficient de subțiri și, prin urmare, nu pot servi la stabilirea valorilor adevărate, având în vedere datele mai extinse și mai precise.
1 Probabil că există o eroare în aceste observații.

Valorile diferențelor $0-$15 și $15-$30 se deduc ușor din formulele date la începutul secțiunii. Deci, conform formulelor derivate din datele Kremers:
p - 8,18 s15 = 1039314,24 1070220,32 1101226,36 1133631,79% 11614
„0 - „15 = 3652657992
"15 - "30 - 4658718090
Și aceste date sunt perfect exprimate prin parabole
$0 - s15 = 16,9 + 2,296/ + 0,0035r2 ; $15 - s30= 28,7 ψ 2,164/? — 0,0071/2.
Deci, aceste parabole pentru procentele de mai sus dau
z0 - 15 USD = 36,0 50.365.079.892
„15 - *30 = 45,9 58.169.780.890.3
Din datele lui Marignac găsim:
p = 1,00 1,993,907,5013,9624,16
15 USD = 10042 5 10091.510186.610363.610687.911228.2
"o - "15 \u003d 13 5 15.619.931.048.8 '75.8
*15 - *zo = 35,3 37.439.745.756.275.8
De remarcat că pentru soluțiile cele mai slabe (de la 1 la 4°/0) datele lui Marignac privind expansiunea arată o dependență diferită de compoziție față de soluțiile mai puternice, deoarece pentru apă (/ = 0) $0 - s15 = 9998,7 - 9991,6 = 7,1, și, judecând după cursul schimbării soluțiilor puternice, aici ar trebui să se obțină un număr mai mare. Dar vom introduce aceste numere exacte, adică vom lua în considerare $0 - $15 = 7,1 și $15 - $30 = 33,9 și vom obține o parabolă generală, ca să spunem așa, preliminară pentru paralelism cu alte date:
s0 - s16= 7,1 + 3,25/ - 0,0194/?2;
$i5 - $30 = 33,9 +1,55/ + 0,0063/2.

Interpolând întregul set de date cu o singură parabolă, vreau doar să obțin posibilitatea celei mai simple și rapide

mod de a putea compara datele diferiților observatori, dar nu vreau să afirm aplicabilitatea exactă a unei parabole pentru întregul set de date de la 0 la 40%. Problema numărului de parabole trebuie decisă, desigur, în funcție de bătăi. greutate, și nu prin modificările sale de la încălzire.

Pentru compararea datelor și pentru utilizarea lor ulterioară

Să comparăm concluziile :

R == 5101520253035400/o

Marignac—40.252.164.276.588.9—(?)

— 51b Kremere22.937.751.564.376.2— (?)

Kolb (a)18.329.440.551.562.573.484.395.1

(b)21.534.846.957.867.676.173.589.8

Această comparație ne face să considerăm că datele lui Kolb sunt insuficiente pentru extindere și, prin urmare, vom continua să folosim numai derivația medie de la Marignac și Kremers:

Kremere—49.659.668.178.487.2—(?)

s30 Marignac41.850.058.667.576.7— —(?)

Grotrian405161697478——

Acordul dintre aceste date arată că Kremers și

Marignac se poate baza pe deplin pe concluzii ulterioare despre expansiunea soluțiilor de acid clorhidric. Prin urmare, după compararea informațiilor despre bătăi. greutăți la 15°, ne întoarcem din nou la informații despre expansiune.

§ 99. Revenind la ud. greutăți ale soluțiilor de HCl, trebuie să cităm în primul rând datele lui Yura (Dicționar de chimie, 1881, am preluat din Schweiger's Journal für Chemie und Physik, 35, 440, 1882), care, pe baza unei soluții de 37,6%, d | Φ = 1,1920 dă densitatea soluțiilor prin procentul acestui acid, dar nu este clar din memorii care densități au fost determinate de experiență și care prin calcul și, prin urmare, dau 10 date la intervale regulate. Sub semnul d, sunt date adevăratele densități și apoi

descompus din ele ud. greutate la 15°,1 corectând pentru gol și numărarea apei la 4° = 10.000: ^15.55°

a1e.55°15° S4^dș dp

P	15.55° d15.b5°15°dș dpP	
37.60	1.1920119104718.801.09601095152	
33,84	1,1735117254715,041,07651075652	
30.08	1.1550115405111.281.05711056251	
26.32	1.Í35111342527.521.03801037151	
22.56	1.115511146523.761.01901018150	

Uhr a observat (și apoi Kolb) că densitățile se modifică aproape proporțional cu conținutul de HC1, iar acest lucru facilitează interpolare. Într-adevăr, valorile date în ultima coloană, sunt aproape constante. Din aceste date obținem:

P = 5 101520253035%

$+- = 10243 4° 104971075311013112731153611786

Yur este urmat în timp de anchetele lui Kremers (§ 98), 15°
mai sus la . Pentru a le interpola, am găsit din primele trei date
(8,18, 14,24 și 20,32%) parabola sl5 = 9975,8 + -1 - 51,01/? —
0,001/72. Este folosit pentru a determina s la 5-20%. Pentru 20—30%,
datele au fost luate pentru 20,32, 26,36 și 31,79%. Au dat 5=9812,3 +
63,21/? — 0,2051/?2. Aceste parabole au dat:
10 15202530
15°
$+- = 10486 1074110996 1126411524
4°
Toate fără excepție greutățile au ieșit mai puțin decât Yura și, în
plus, diferența este aproape constantă. Trebuie să aibă Marignac și
alte cercetări
1 Pentru trecerea la 15° au servit informațiile de la paragraful
anterior și anume ds
Kremers medii și Marignac. A fost la 15,3° cu procentul de HG1 și s-a
găsit o corecție prin înmulțirea cu diferența de temperatură. Acest
lucru se face și în alte cazuri.

Dovers caută soluții acolo unde este realitatea. Numerele Marignac au
dat de la 0 la 3,9% la s = 9991,6 4-60,95p - 0,25/?1 2 și de la 7,5 la
24,16% s = 10004,5 4-46,633/? + 0,1663p2. Prin urmare, potrivit lui
Marignac:
p= 51 10152025
44 USD = 10241,0 10487,5 10741,4 11003,7 11274,3
4°
Pentru procentele mai mici acordul cu Kremers este complet, dar pentru
ultimele două cifrele sunt mai mari, astfel încât cifrele Ure pentru
25% sunt de acord cu Marignac.
Datele lui Kolb (§ 98) pentru 15° au fost mai întâi reduse la apă la
4°, presupunând fe = 10.000, apoi interpolate în părți:
p=5 10152025303540
4° ^ = 10247 105031074011002 11258 115171176711995
Aceste date, în acord cu concluzia medie, au valoarea
mai mare decât numerele Jura, dar mai mici decât Kremers. Evident, prin
urmare, datele lui Kolb la 15° sunt mai precise decât numerele lui la
0°, deoarece diferența $0 - $]5 pentru el, așa cum am văzut mai sus,
conține multe inexactități.
Lăsând deoparte alte date sistematice (de exemplu, Thomson, Wagner și
alții), ne vom concentra asupra unui număr de numere Vertelot și
Kohlrausch, deoarece numerele lor reprezintă o lățime semnificativă a
concentrațiilor, în special numerele Vertelot (S. g., 76, 679, 1873),
care a exprimat compoziția în termeni de HC1~4mH2O. Considerăm că
densitățile observate d (neindicate în original) sunt legate de apa la
15° și nu sunt corectate pentru cântărire
1 Medie pentru 5%; de-a lungul primei parabole 10240.1 și de-a lungul
celei de-a doua
10241,8.

în aer, și de aceea le aducem
spre vid
152

4°
și alcătuirea listei
punem pe interes:
t dt15° S 4e%mdi15°%
2.745 1.21513°1212142.56.701.11617°1115823.2
2.93 1.203131200440.910.541.08213.51080416.1
3.20 1.196131193438.814.901.063141061612.0
3.45 1.190171190237.022.311.04214.5104098.3
3.56 1.183171183136.348.01.020513101944.1
3.99 1.171171171133.750.41.02013101903.9
5.07 1.144171143928.6co1.00015?99920
Interpolând pe părți, obținem:
p=5
15°
s—=10240
10
15
20
25
treizeci
35
40
10505
10757
10995
11251
11513
11771
11976
Aceste numere sunt foarte asemănătoare cu derivarea lui Kolb.
F. Kohlrausch (Pogg. Ann., 159, 233, 1876) oferă 6 definiții
din care deducem ud. greutate
p= 4,74 9,8119,50
45 = 1,0231 1,04821,0980
t = 14,1° 14,6°13,9°
15° s = 10229 1048110975
De aici obținem:
5 10
15° s = 10242 10492
15° AT ·'
29.48 29.5439.03
1.1497 1.15051.1988
14,9° 14,2°12,0°
11496 1150011967
20 3040%
11001 1152412013
Aceste numere reprezintă identitatea, în limita erorii de observație de ±3, cu observațiile lui Marignac.

§ 100. Când se calculează media, „greutatea” definițiilor lui Jura este luată ca 1, Kolb și Vertelo 2, Kremers și Kohlrausch 3, Marignac 5:
Oud. greutate. -73-
xg 150
Oud. greutate. -acea

°/o HC1 ----------------------
parabola medie a observațiilor (I)
%HC1
ds media observațiilor parabola (II) - dp

0	9991,6
5	10242
10	10490
15	10744
20	11001
25	11266

ds	dp
9991,6	49,4
10240	50,0
10492	50,6
10746	52.1
11003	51,7
11263	52.3

30	11522
35	11773
40	11997

11522	50,7
11770	48.3
12005	45.9

Calitatea observațiilor care au servit la deducerea mediei este de așa natură încât aceasta mai are, fără îndoială, erori de nu mică importanță, probabil nu mai puțin de ±5 în medie, și anume de la ±3 la +10.
În primul rând, ar trebui să acordați atenție faptului că vârsta-
Scăderea densității acidului clorhidric este aproape proporțională cu procentul de HG1, iar dacă nu au existat observații precise, atunci sp. greutatea ar putea fi considerată a fi în linie dreaptă cu p. De exemplu: 0% = 1,00, 10% = 1,05, 20°/o = 1,10, 30% = 1,15, 40% = 1,20, adică luați d = 1 -¡-0,005r. Și dacă acest lucru ar fi permis și apoi explorat, atunci densitatea lichidului HG1 (p = 100) ar fi 1,5. Între timp, conform observațiilor primilor cercetători, densitatea HC1 lichid a fost considerată a fi 1,27, în timp ce Andsel (Landolt's Tabellen, 91) dă 0° = 0,908, 22,7° = 0,808, adică, în orice caz, în soluții de HC1, undeva între 40 și 100 % ar trebui să fie cea mai mare densitate și, prin urmare, pentru cele mai puternice soluții, ar trebui să aștepte o îndoire sau trecere de la o creștere rectilinie la constanta Q ^ - = o). Începutul unei astfel de îndoituri
deja, aparent, se observă într-o soluție de 40%, deoarece o altă soluție de 30% prezintă o densitate mai mare de 1,15, iar 40% nu mai este mai mare de 1,20. Observațiile făcute de Dijke (Pogg. Ann., 119, 156, 169, 1863) asupra soluțiilor saturate de HG1 (într-un absorbțiometru) par să arate că deja la 45% îndoirea este

vine. Luăm primele 6 numere pentru soluții saturate:
t= 0° 4°8'°12°14°18°
t° s^= 1.22572 1.226551.218511.214761.207431.20641
p= 45.148 44.36143.82843.27742.82942.3441
15° 12139 1218112129121191205812070
Pentru trecerea de la s la — 1 2 3 i ț071 a corectat mai întâi datele Dycke

raport cu apa la 4 ° (§ 12), și apoi adăugat 15 °, manual
ca o derivare medie din exploatarea formulelor Kremers si ds Marignac. Ele dau pentru 10° la 40% = -7,1, la 45% = -7,8. Aceste cifre nu sunt departe de realitate și, în orice caz, pentru soluțiile care conțin 42-43%, ele nu strica numerele Dike cu mai mult de o sută de mii de bătăi. ponderi, iar observațiile autorului conțin probabil erori, cel puțin în zece miimi, și ar trebui să explice, de exemplu, maximul care este vizibil la -44,4%.
Dacă luăm media generală a tuturor datelor calculate de noi 15 ° Deike, apoi la p = 43,63% 5 -^- = 12116, și apoi îndoirea în direcția scăderii măsurii creșterii în sp. greutatea este deja evidentă, deoarece pentru $ = 14"θ θθ5ρ ar trebui să ne așteptăm la $ = 1,218 și a ieșit 1,212,3 Dar și aici, îndoirea este slabă, adică, în întreaga scară de solubilitate, greutatea specifică a clorhidricului acidul se abate cu greu de la dreptate.Această împrejurare îngreunează foarte mult investigația, deoarece sunt necesare definiții foarte precise pentru a rezolva cu acuratețe numărul de perechi.
1 Titrare KNO = 42,507, 42,464; titrare $AgNO_3$ = 42,515, toate numerele sunt date așa cum sunt date de autor.
2 În memoriile lui Dyke, îmi rămâne neclar dacă el și-a atribuit de fapt oud-urile. greutatea față de apă la temperatura de saturație, dar așa o iau el și Landolt în tabelele lor.
3 Remarca cere involuntar că, poate, limita de solubilitate este precis dependentă sau legată de acele modificări ale densităților care ar trebui să apară în apropierea limită.

bol, care exprimă dependența densității de procent. Să încercăm să facem ce putem cu datele pe care le-am colectat.
Să încercăm mai întâi o parabolă generală. Pentru a-și găsi constantele, luăm datele pentru p = 0, 15 și 30%, deoarece prima este indubitabilă, iar celelalte două date, la distanță egală de 0%, sunt destul de consistente de către diferiți observatori, astfel încât, în medie, eroarea este cu greu mai mare de ± 3. Aceste date oferă $ = 9991,6
49.107/70.06355/?2. Această parabolă dă 12058 pentru 40%, adică mult mai multe numere observate, deoarece chiar și conform lui Kohlrausch 12013, iar pentru toate celelalte mai puțin de 1, în medie 11997. Pentru 5% rezultă 10239 și pentru toți observatorii mai mult, în medie 10 242. Pentru 10 şi 20% parabolele converg cu cele observate. Din aceasta este clar că o parabolă nu este suficientă. Ce compuși specifici dintre HC1 și H2O ar trebui recunoscuți în soluții pentru a găsi marginile parabolelor? Se știe (Dalton, Bino) că distilarea soluțiilor de acid clorhidric la presiune obișnuită dă o soluție definită de compoziția HC1-{-8H2O, sau /? = 20,22%. Deși excelentele studii ale lui Roscoe și Dietmar (1859) au arătat că la alte presiuni compoziția este diferită (de la 23% la o presiune de aproximativ atm., la 18% la 3 atm.), dar, permițând o oarecare influență a presiunii asupra disocierii , s-ar putea explica totusi abaterile existente, daca in alte conditii ale experimentului ar actiona aceeasi compozitie de HC1-]-8H2O. Dar, trecând un jet de aer, soluțiile de acid clorhidric dau din nou un compus constant, apropiat la temperatura obișnuită, după Beano, de HC1-{-6H2O, sau 25,26%. Și aici, studiile lui Roscoe și Dietmar au arătat variabilitatea compoziției cu temperatura

experimentului, și anume la 0 ° 25%, la 50 ° 23,4%, la 100 ° 20,7%. Prin urmare, scăderea temperaturii și a presiunii, în ambele cazuri

1 Kane dă (Gmelin-Kraut Ghemie, ed. a VI-a 1877, Bd. 1 p. 383) pentru 15°
40,3% la 0° sp. greutatea este 1,2109, ceea ce dă la -^õ" s= 11994 atunci când este corectată pentru gol, ceea ce arată, de asemenea, că la 40% s este mai mică de 1,2. *

ceaiuri ajungem la aproximativ aceeași compoziție și anume aproape de HC1-|-6H2O. Deci, de exemplu, pe baza faptului că la 0° se obține un acid cu compoziția 25,0%, la 50° 23,4% și la 100° 20,7, este evident că trecerea de la 100° la 50° va da o compoziție diferență de 2,7%, iar trecerea de la 50° la 0° va da doar 1,6%, adică cu o scădere suplimentară a temperaturii vom ajunge la o compoziție neschimbată cu temperatura. Pentru o astfel de compoziție mi se pare că ar trebui luată HC14-6H2O. Această ipoteză necesită ca soluțiile cu conținut mai mare la toate temperaturile și presiunile să se descompună atât din scăderea presiunii parțiale, cât și din creșterea temperaturii. Dar așa stau lucrurile. Pe de altă parte, rezultă din ipoteza făcută că la temperaturi scăzute HC1-|-6H2O se va cristaliza în întregime sau se va separa ca o anumită substanță în alte moduri, dar nu se va descompune printr-o scădere a presiunii. Acest corolar necesită verificare experimentală și voi încerca să o fac atunci când încep experimentele la temperaturi scăzute. În plus, din ipoteza făcută este evident că HC14-6H2O la temperaturi mai ridicate, de exemplu, la obișnuit, disociază și dă Έ anumiți produși de disociere lichizi, numiți soluții, în anumite condiții de presiune și temperatură. În cele din urmă, dacă presupunerea noastră este corectă, ar trebui să conducă la faptul că compoziția HC14~6H2O ar trebui să formeze una dintre fețele parabolelor care exprimă sp. ponderea solutiilor in functie de procent, daca este valabila si ipoteza noastra de rectitudine a derivatelor. Și, prin urmare, punând p \u003d 25,26 față, vom testa două parabole, pentru soluții de rezistență mai mare și mai mică.

Pentru concentrații mai mari de 25% rămân trei medii: 30, 35 și 40%. Ei dau o parabolă

s = 9449 + 85,3/? — 0,540/?2.

Această parabolă cu coeficienții ei este foarte diferită de cea găsită mai sus și nu se potrivește deloc cu datele unei concentrații mai mici, de exemplu, pentru 20% dă 10939 în loc de 11001. În ceea ce privește concentrațiile mai mari, există puține astfel de date, si ei

sunt îndoielnice, dar pentru 43,63% dă s = 12143, care este mai mult decât numărul (12116) care urmează din definițiile lui Dijke, dar acuratețea datelor sale este îndoielnică. Pentru un test în acest sens, se pot lua și numerele Kolb (§ 72):

P = 38,6740,5141,7243,09
15° 5 4° = 119361201912072121 22Kolb
Parabola = 11940120181206812122
— 4+ 1+ 40
complet

Consimțământul este suficient

date de la Kolb, care
centrari. În consecință, parabola găsită depășește soluțiile cunoscute. Și dă ^ = 85,3 -1,08/?, adică dă cea mai mare densitate de aproximativ 79%, prin urmare, îndeplinește și cerința celei mai mari densități, pe care am derivat-o mai sus. Cea mai mare densitate a soluției, dacă parabola noastră este aplicabilă înaintea acesteia, va avea o densitate de aproximativ 1,282.
15°
Compusul HC1-|-6H2O este responsabil la s= 11259,1. aceasta pluta-
pentru expolare și pentru exact mai puțin decât media pentru con-
ness ar trebui să servească la calcularea următoarei parabole. Dar deoarece soluțiile cu cea mai mare rezistență sunt mai puțin cunoscute decât cele cu cea mai mică, vom calcula parabola de la 0 la 25%, indiferent de bătaia găsită. greutate, și apoi listăm înapoi parabola de mai sus, cu care am început calculul doar pentru a lega considerațiile de mai sus despre cea mai mare densitate cu recunoașterea compusului HC1-)-6H2O.

§ 101. Deoarece calculele preliminare au arătat deja că o parabolă poate fi luată de la 5 la 25%, atunci conform bătăilor medii. greutăţi pentru 5, 10, 15, 20 şi 25% şi prin metoda celor mai mici pătrate s-a obţinut o parabolă (a): s = 9999,4-)-48,01/4-0,1057/2; ea satisface pe deplin datele, deviând de la ele doar în sute de miimi, dar constanta sa 9999,4 nu corespunde apei (p = 0) și, prin urmare, am încercat să accept constanta apei 9991,6, dar în același timp am luat și în considerare contează datele pentru 3% pentru a avea mai multă apă aproape

numărul de date. Din definițiile lui Marignac (§ 74), pentru 3% la ^_5 = 10142,2, iar derivata la 3% = 50,45. Folosind acest derivat găsim din dat (pentru 3,99%) Grotrian pentru 3% = 10140. În plus, pentru 3,65% Ostwald (J. pr. Ch., 16, 385, 1877; 18, 328, 1878) dă la y = 0,982420, 0,982378 și 0,982405, medie 0,98240 și, prin urmare, d |^θ= 10179,2 sau s^ = 10161,5. Ostwald dă pentru această soluție, considerând volumul la 0° = 1, volumele la 20° = 1,003043, 40° = 1,009444 și 60° = 1,018456, adică sp. greutate ^ = 10192,4; ^-=10161,5; ^-=10107,1, 15°
și, prin urmare, la -^-s = 10171,4 pentru 3,65%, prin urmare, pentru 3%
15°
10138.6. Medie (Marignac, Grotrian, Ostwald) pentru 3% -^- = 10140.
Astfel obținute din datele pentru 0, 3, 5, 10, 15. 20 și 25%:

s = 9991,6 ψ 49,43p + 0,0571/A   (I)

Bătăi calculate din această parabolă ponderile sunt date lângă mediile la începutul § 100. Deși pentru 3% s-ul calculat coincide cu cel observat și deși diferența față de medie nu depășește niciodată erorile experimentale, totuși există motive de a crede că pentru soluțiile cele mai slabe, poate că aici, ca și în soluțiile de acid sulfuric, este nevoie de o parabolă suplimentară. Cu toate acestea, datele de aici nu sunt suficient de perfecte și de acord, astfel încât ar fi posibil, fără noi definiții, să se decidă să se caute o parabolă care să satisfacă cele mai slabe soluții. Prin urmare, am luat de la 0% la HC1 + 6H2O o parabolă (I). Oferă pentru 25,26% 15°
s = 11276,6. Luând-o ca neîndoielnic, din media pentru 30, 35 și 40% găsim:

s = 9785,1 +65. Yur - 0,240 / A   (II)

Conform acestei parabole bate greutatea pentru 30 și 35% iese foarte aproape de medie, iar pentru 40% peste medie cu 8, dar totuși bătăile primite. greutatea lui 12005 este chiar mai mică decât cea care rezultă din datele lui Kohlrausch. (12013).

Consider că este necesar să spun că din cauza observațiilor insuficient de precise și din cauza variabilității reduse a derivatei - ^ - recunosc constante parabolice pentru soluțiile de HC1 ust actualizat cu puțină acuratețe și doar unul fiabil și chiar indubitabil: nu se poate mulțumi cu o parabolă de la 0 la 43 ° / 0, este nevoie de cel puțin două, a căror față este ds se situează între 20 şi 30°/o. Până la 20°/0 crește odată cu creșterea procentului, iar după 30 sau 25°/0 scade rapid.
Acum ne putem întoarce din nou la schimbarea temperaturii în densități sau la cantitățile - 15 USD și 15 USD - 30 USD. În primul rând, observăm că, exprimând direct (în diferențe finite) amploarea schimbării bate. greutăți, poate servi cu ușurință ca o derivație a lui ds expresii SQ - Dt - Et2, și pentru găsirea determinantului extensiei k, deoarece $0 - $15 = 15 (D 157?)   și
\u003d 3 ~ ^15 ~ Uz °) Și când sunt cunoscute D și E, atunci \u003d = -(D-\-2Et); Pentru a cunoaște determinantul de extensie, trebuie să cunoaștem $0, iar dacă $15 este cunoscut și $0 - $15, de asemenea, atunci suma lor = 50, ï ___________ D -j- 2¡Et q
și prin urmare k = -. Aceste expresii definesc înainte trece de la metodele folosite aici la cele pe care le-am folosit noi în capitolele anterioare pentru a înțelege expansiunea soluțiilor din căldură și invers.
În § 98, valorile $0 - $15 și $15 - $30 sunt date conform lui Kremers, Marignac și Grotrian. Din ele luăm media pentru regiune (I):

P= 0 $0~ $15 = 7 ! 15 USD 30 USD = 33,95 23 4110 39 501520 5264 606825 76 76
Din aceasta se poate observa că, în limita lui nsi4-bn2, valorile $0 sunt
și $15 - $30 sunt echivalate și, prin urmare, atunci E = 0 și k este o valoare constantă, care nu se modifică cu temperatura.1
1 Și întrucât această constanță a lui k corespunde compusului HC1-|-6H2O, care, fără îndoială, disociază, în zadar De Gwen și alții atribuie inconstanța sa disocierii.

Pornind de la aceasta și de la valorile caracteristice apei, a fost ușor de obținut pentru regiunea (I):
$0 - $1b = 7,1 + 3,376r - 0,0256r2; la 25,26% = 76,06; Ì
15 $ - 530 = 33,9-|-1,669r; la 25,26%= 76,06. J
Diferențele dintre aceste formule față de experiență nu depășesc nicăieri erorile posibile în experiență, adică ±2. Deoarece pentru HC14 "6H2O 15 °
la -£θ-$= 11276,6, apoi bate. greutatea acestei soluții
St = 11352,7 - 5,07H = 11352,7 (1 - 0,000447Z).1
În ceea ce privește extinderea soluțiilor în regiunea (II), nu există un număr suficient și un acord de definiții pentru acestea. Este doar

evident: 1) că odată cu creșterea concentrației diferențele $0 - $]5 și $15 cresc, așa cum este de obicei cazul soluțiilor, și 2) că aici deja $15 - $30 nu este mai mult decât în (I), dar mai puțin. decât $0 - $15, adică că k aici nu crește odată cu temperatura, ci scade.
§ 102. Soluţiile de bromură şi iodură de hidrogen, HBr şi HJ, vom considera cot la cot. putin si incomplet studiate
1 Deoarece pentru apă determinantul de dilatare de aproximativ 48° atinge (§ 12) valoarea 0,000447, care este caracteristică HC1-|-6H2O, trebuie să ne așteptăm (§§ 17, 32, 37) ca temperatura caracteristică a soluțiilor slabe de acid clorhidric este de aproximativ 48° , dacă este complet determinat de considerentele de mai sus și reprezintă o constantă reală. Pentru testare, să luăm prima soluție a lui Kremers (§ 71). Pentru el (p = 8,18)   = 50 (1 - 0,000197H-
- 0,00000215r2), prin urmare, k sau - = 0,000197-p0,0000043r și, prin urmare
SqcU
valoarea 0,000447 este atinsă la aproximativ 58°. Această temperatură este deja mult mai mare de 48°, iar pentru soluții mai puternice, k ajunge la 0,000447, de exemplu, pentru 20,32% este de aproximativ 100% și, prin urmare, conceptul de temperatură caracteristică trebuie îmbunătățit aici. Dar, întrucât acest subiect prezintă un interes independent, aș putea să mă întorc la el într-un articol separat, pentru a nu complica problemele acestui studiu, pentru care conceptul de temperatură caracteristică are doar o importanță secundară.

nu există deloc expansiune de la căldură și, prin urmare, pentru a merge la 15 °, iau o corecție din datele pentru acid sulfuric egal cu sp. greutăți (§ 70 și 98). Desigur, există un arbitrar în acest lucru,1 dar nu ar trebui să ducă la erori mari, deoarece în Topsoe și Vertelo temperaturile de observare diferă doar cu 2-3° față de 15°.
Topsoe (Ver., 3, 403, 1870) a dat următorul tabel pentru soluțiile HBr:

P	d la -tP*° d la -tP/o d la ΄I
7.67	1.05514°24.351.20013°43.121.41913°
10.19	1.0751427.621.2321343.991.43113
11.94	1.0891429.681.2531344.621.43813
12.96	1.0971433.841.3021345.451.45114
15.37	1.1181436.671.3351346.091.46013
16.92	1.1311437.861.3491347.871.48514
20.65	1.1641439.131.3681348.171.49014

Aceste numere sunt apoi reduse la vid, k și interpolate; iar rezultatul obținut este dat în comparația dată în același paragraf. La fel s-a procedat și cu definițiile făcute în același timp de același Topsoe pentru iodură de hidrogen. Datele lui pentru HJ:

R	d la -tPd la -t
2,29	1,01713,5°28,411,253513,5°
7.12	1.052413.530.201.27413.5
10.15	1.07713.533.071.30913
12.21	1.0951336.071.34713
13.09	1.102Λ 3.5' 38.681.38213
15.73	1.12613.540.451.41313
19.97	1.16413.543.391.45113
22.63	1.19113.845.711.486513
25.86	1.22513.848.221.52813

P d при^ t

49,13 1,54213,5°
50,75 1,572713
52,43 1,60312,5
53,93 1,63014
56,15 1,67413,7
57,28 1,69613
57,42 1,70312,5
57,64 1,70613,7
57,74 1,70812
1 Extinderea conexiunilor Br și J mai mult decât
Gl, cu aceeasi bataie. greutate.

Spit (S. g., 76, 681 și 683, 1873) dă bătăi. greutățile soluției
HBr și HJ, exprimând compoziția prin numărul de particule m de apă per
particulă HBr sau HJ:
Bromură de hidrogen
iodură de hidrogen
t° « 15°'
t d la 15° ?tP1 2m ?P8 4o
2.045 1.79215°68.73.002.031 70.720269
3.46 1.6001456.53.251.984 68.619800
7.04 1.3651439.03.671.912 64.419082
9.78 1.2801331.54.351.808 4/Λ 62 018044
22.0 1.1311417.08.021.536t =1447.415331
32.17 1.0931312.310.181.413 41.114105
65.7 1.046186.410.671.400 40.013975
133 1.023183.319.51.256 26.712539
F. Kohlrausch (Pogg . Ann., 159.244, 1876) are
trei date
pentru HBg si unul pentru HJ, dar mentioneaza ca solutiile
contin
halogeni liberi:
5,25%
st = 1,0341 (14,0°) 15°
s~^ = 10339
5,09% Hj
1,0379 (14,0°)
10376
10,52%
1,0708 (14,5°)
10706
15,66% HBg
1,1089 (16,2°)
11094
Prin interpolarea acestor date, după
15°
ducând la gol şi
primim:
Bromură de hidrogen HBr
Iodură de hidrogen HJ
α> o o H í o P A "CO A Λ hch o yu co A cd H o o i k o bh VH A o
Icd A ah o c cd A cd I
5—1.0351.03221.03301.034—1.03721.0355 _
10 1.0721.0731.06691.07051.075——1.0752

15   1.1131.1131.10451.11031.118——1.1182
20   1.1571.157—1.15691.164—1.1645
1   H = 1, Br = 80, J = 127.
2   Aceste bătăi. ponderile sunt date ca exemplu pentru a arăta cum se face calculul.

Bromură de hidrogen   Iodură de hidrogen
O   V o d o No Ch 0) a o I03 & C °0 Inch o sva sv Io o d o o Ch g a o sval § V i”ch o sva s K
25   1,204——1,20551,214——1,2141
30   1.2561.260-1.25801.2701.288-1.2670
35   1.3131.316—1.31411.3321.342—1.3275
40   1.3751.375-1.37401.4001.398-1.3986
45   1,437——1,43751,4731,485—1,4784
50   ———1,50481,5561,578—1,5668
55   —1,575—1,57581,6491,665—1,6639
60   ———1,6505—1,765—1,7695-
65   —1,728—1,7290—1,918—1,8838
70   —————2,012—2,0067'
Definițiile lui Topsoe sunt mai armonioase decât cele ale lui Vertelo, dar numerele acestuia din urmă pentru HBg sunt foarte apropiate de cele ale lui Topsoe, pentru HJ Vertelo sunt în general mai mari. Eroarea numerelor lui Vertelot este deja vizibilă prin faptul că pentru 5% HBr a obținut un număr mai mare decât pentru HJ. Dacă datele sunt la fel de contradictorii ca și aici, atunci, desigur, concluziile nu pot fi sigure, mai ales în ceea ce privește numărul de parabole și locul intersecției lor. Am văzut în cap. III și IVU
că cu încredere doar în miimi de bătăi. soluția de greutate ar fi foarte îndoielnică în multe cazuri, dar aici nu există adesea nicio certitudine chiar și în sutimi, de exemplu pentru 30% HJ. Prin urmare, rămâne să ne limităm, de preferință, la numerele unui observator, și anume Topsoe, și doar la primele concluzii.
Nici pentru HBg, nici pentru HJ nu există deja atât de apropiat proporțional
incremente bpm ponderi cu un increment de procent, care caracterizează soluțiile de HC1 și alte câteva ds
corpuri (de exemplu, SO2), aici crește rapid cu creșterea rg, adică B în parabole s = C -|- Ap-ț- Bp2 este mare și pozitivă. Mai mult, valoarea derivatului este relativ mai mare decât cea a lui HG1, adică cu procente egale de bătăi. greutate mai mare. Aproape de p = 0
HC1 este aproape de 49, în HBr - până la 64, în HJ - până la 70, adică vârsta

se topește împreună cu densitatea corpului dizolvat, dar nu proporțional cu acesta, ci și în funcție de valoarea greutății parțiale, dar, desigur, sunt necesare soluții mult mai bine studiate pentru a judeca mai precis această dependență complexă. Cu toate acestea, nu există nicio îndoială, după cum au văzut deja Vertelo, Kemmerer și alții, că soluțiile la această dependență nu trebuie căutate în egalitatea volumelor specifice de halogenuri. Deci, dacă ud. greutate HC1 -p 6H2O = 1,1277, volum specific = 128,1. Pentru HBr + 6H2O (p = 42,86), sp. greutate = 1,409, volum specific = 134,1, pentru

HJ-|-6H2O (p=54,23) sp. greutate = 1,641, volum specific = 143,8. Mai mult, cu un număr diferit de cote de apă, diferența de volume specifice nu va fi aceeași, deoarece modificările sp. greutățile sunt foarte diferite pentru cei trei acizi halogen, adică structura soluțiilor lor este diferită. Acest lucru se poate observa deja din faptul că soluțiile rămase de HBr și HJ, care fierb constant sau de la trecerea aerului, conțin cantități diferite de particule de apă decât aceleași soluții de HC1. O soluție de HBr care fierbe constant (126°, Binot, Topsoe) conține aproximativ 48% HBr, adică nu aproximativ 8H2O, ca pentru HC1, ci doar aproximativ 5H2O. Aceeași soluție de HJ, care fierbe la aproximativ 127°, conține aproximativ 57% HJ, adică, de asemenea, aproximativ 5H2O. Soluțiile care nu modifică concentrația pentru HBr și HJ au aproape aceeași compoziție ca soluțiile cu fierbere constantă, în timp ce pentru HCl sunt mai concentrate. Forțele de legare ale particulelor de HBr și HJ înseamnă mai puțin decât HC1 în raport cu numărul de particule de apă. Acest lucru a fost exprimat în investigațiile termochimice ale lui Vertelo (S. G., 76, 741, 1873) prin faptul că el, recunoscând HCl + 8H2O sau 9H2O și HCl ¿-6H2O, recunoaște HBr-|-4H2O și HJ-|-4H2O. Cu toate acestea, trebuie să fim de acord cu Rosebaum (Rec. trav. ch., 5, 326, 1886) că metodele după care celebrul termochimist francez se ghidează în concluziile sale nu trebuie considerate ca fiind capabile să conducă la o concluzie sigură. Mi se pare că studiul densităților soluțiilor, dar, bineînțeles, doar detaliat și eventual precis, poate rezolva astfel de întrebări cu o mai mare certitudine și claritate decât determinările termochimice. Dar sunt complet convins că cei doi hidrați HBr2H2O și HBrH2O, care au fost stabiliți de Roseb (1. s.), există ca independenți, deși ușor disociați.

conexiuni ruyuschiv, dar acum nu există încă informații despre schimbarea beaturilor. greutatea este despre hidrați similari existenți la temperaturi scăzute și presiuni ridicate și, prin urmare, peste stocul de informații disponibil, este posibilă doar testarea în ceea ce privește hidrații * care conțin de la 4 la 6H2O. Din câte se poate judeca din observațiile vagi cunoscute acum, nici pentru HBr și nici pentru HJ astfel de hidrați nu sunt exprimați în soluții. Acest lucru se poate observa din faptul că pentru HJ de la 40 la 70%, o parabolă este destul de suficientă, iar hidrații menționați sunt conținuti în acest mediu. Pentru bromură de hidrogen, chiar și în toate soluțiile cunoscute, este suficientă o parabolă:

s = 9991,6 + 63,98r + 0,743/A NVg

Acordul acestei parabole cu stocul de date disponibile corespunde perfect gradului de acuratețe al acestora, așa cum se poate observa din compararea valorilor observate și calculate în tabelul precedent. În ceea ce privește soluțiile de iodură de hidrogen, pentru a satisface stocul disponibil este necesar să se ia două parabole: una pentru soluții sub 35%, cealaltă pentru cele mai mari. Și asta nu pentru că primele au fost determinate aproape exclusiv de Topsoe singur, iar cele din urmă predominant de Vertelo, ci doar pentru datele lui Topsoe nu se poate mulțumi cu o singură parabolă. Luând date până la 35%, obținem:

$ = 9991,6 + 69,47r ψ O.bOr2. HJ(I)

Această parabolă, care este destul de satisfăcătoare pentru soluțiile slabe, după cum se poate vedea din tabelul precedent, nu se potrivește deloc cu soluțiile puternice. Deci, pentru 40 °/o dă 1,3826, iar Topsoe

1,400, Spit 1,398, pentru 50% parabola 1,5115 și Topsoe 1,556, Spit 1,578. Prin urmare, undeva în jur de 30% ar trebui să caute marginea aplicabilității (I) și începutul (II). Pentru 35% (I) dă 5=1,3232, iar experiența medie 1,337 și anume: Topsoe 1,332, Spit 1,342. Diferența lor = 0,010, iar diferența dintre media din calculul conform (I) = 0,014. Și deși diferența față de Topsoe = 0,009, dar în definițiile sale, așa cum se poate vedea din cele mai slabe soluții, nu se poate aștepta la o astfel de mare

erori și trebuie să se bazeze pe armonia datelor în cea mai mare parte. Prin urmare, cred că marginea se află lângă HJ-]-i5H2O (p = 32,16°/0), mai precis, între 12 și 20H2O.

Aici este imposibil să ne așteptăm la o definiție exactă a marginii, din cauza eterogenității și incompletității datelor și, prin urmare, nu poate exista o certitudine, deși există încredere în insuficiența unei parabole. Pentru HJ-|-15H2O conform (I) s=12909. Acesta este un număr îndoielnic (până la +100} trebuie luat ca fiind unul neîndoielnic, iar apoi, pe baza totalității puținelor date concordante ale lui Topsoe și Vertelo, se dovedește

s = 10709 ψ 12,93r + 1,725r2.   HJ(II)

Consider că este necesar să remarc că, în opinia mea, pentru HJ ai nevoie de la 0 la 70%, probabil nu de 2, ci de 3 parabole, dar cifrele disponibile nu permit studierea detaliilor aici. Ele prezintă un interes deosebit deoarece cei trei acizi halogen sunt în soluție, cu multe puncte de similitudine, în unele privințe diferite. Această diferență devine clară când se compară derivatele:

p \u003d 0 1020304050 bOO / o
ds HCl ^ = 49,4 50,451,550,745,9——
ds HBtTr = N.O   78.993.8108.7123.6138.5153.4
HJ^ = 69.5 82.795.9108.1150.9185.4219.9

Pentru HCI,   derivatul crește mai întâi ușor, apoi slab scade. Pentru HBr, acesta crește rapid tot timpul și este mult mai mare decât pentru HCl. Pentru HJ, este la început clar mai mare decât pentru HBr, dar crește mai lent decât pentru HBr și, prin urmare, aproximativ 30% este aproape egal cu derivatul pentru HBr, dar apoi crește atât de rapid și atinge astfel de valori încât le avem încă neîntâlnit.

În orice caz, pentru HBr este mai aproape de -^- pentru HJ decât de pentru HC1. Este necesar să ne limităm la aceste observații, deoarece toate datele pentru soluțiile de acizi hidrohalici nu permit concluzii mai detaliate și mai sigure. Interesul pentru teoria soluțiilor și natura însăși a halogenurilor, precum și utilizarea constantă în laborator și tehnic (practica) a soluțiilor acestor acizi, ne fac să ne dorim o colecție cât mai timpurie posibilă de observații mai precise referitoare atât la cei slabi, și mai ales la soluțiile eventual concentrate de HC1, HBr și HJ.Informațiile despre I nu au la îndemână densitățile soluțiilor de acid fluorhidric, dar ar trebui să prezinte un interes deosebit, deoarece HF este foarte aproape de H2O în ceea ce privește greutatea de elementele constitutive, iar afinitatea acestor corpuri este foarte semnificativă. În capitolul următor vom întâlni o comparație a soluțiilor de cloruri și fluoruri ale metalelor alcaline și din aceasta vom vedea ce se poate aștepta pentru soluțiile de acid

fluorhidric. apelăm la soluții de acizi oxigenați de clor și iod, familiarizandu-ne cu soluțiile de acid azotic.
§ 103. Expansiunea a opt soluții de acid azotic a fost determinată de Kremer (Pogg. Ann., 114, 63, 1861), dând densitatea lor 19 5 °
(în spațiu fără aer) la * și conținutul de azot
acizii vor trebui determinați din alte date. Efectuăm calculul ca pentru HC1 (§ 98), dând mai întâi numerele reale:
19-5° d19,5° 0°19,5°40°60°80°100e
1,0682vt = 0,99340t1,009161,019981,032681,04689
1,1264 99044101142239938045356
1,1780 98826113432772434460 66
1,2280 63911530314449026803
1,2580 52711645337352527283
1,3048 36311827 373658028032
1,3518 20111997407863268735
1,3820 11512100428166369154
Biblioteca „Runpverse”
846
STUDIUL SOLUȚIILOR APOSE DUPĂ GREUTATE SPECIFĂ
De aici, bătăile sunt derivate. greutate, având în vedere H1 20
4 ° = 10000:
t = 0° 19,5°40°60°80d100°
s=10736 10665105681045610328 10187
11354 11246111181098210834 10674
11901 11761116051144411271 11088
12429 12260120751188611687 11479
12747 12559123561214911932 11707
13244 13027127931255812313 12059
13743 13496132321296712693 12412
14062 13797135131323012939 12641
Aceste numere sunt exprimate prin egalități:
St = So - Dt - EPSo - S" Calculat 1Sis - Sjo
St= 10736 - 3,37 g - 0,0213(25554,765
11354 - 5,25 g - 0,0156Í28281,889
11901 - 6,88 g - 0,0125(2106106,0112
12429 - 8,47 g - 0.0lOOt2129129.4134
12747-9,40J -0,0100(2143143,4148
13243 - 10,75 g - 0,0110(2164165,3169
13743- 12,41 g - 0,0090(2188187,4192
14062- 13,41 g - 0,0080(2202201,5207
Numerele ultimelor coloane reprezintă valori: 1) care variază proporțional cu greutatea specifică și 2) foarte apropiate pentru soluții slabe cu numere de acizi sulfuric și clorhidric. Deoarece ambele aceste remarci pot fi importante în investigațiile ulterioare, ne vom opri asupra lor; acest lucru este cu atât mai util pentru că aici nu există o compoziție, ci o schimbare de temperatură sp. cântare. Valorile lui $0 - și $1b - foarte apropiate de realitate sunt exprimate într-o dependență liniară de sp. greutăți la 0° sau $0, și anume:
s0 - s15 = 0.0442Oso - 420,1;2
s16 - s30 = 0.04284so - 397,2. (A)
1 Prin ecuația dreaptă (A).
2 Totalitatea egalităților dă la 15° JÍL = 0,0029zo - 27,24.
dt
Poti tu-
loviți, desigur, diferența de bătăi. greutate la 15°, de exemplu, Sq-
$ΐβ=^=

= 0,04624s15 - 439,4.

Gradul de similitudine este de fapt evident din compararea datelor pentru $0 - $15 din tabelul precedent. greutate pentru orice soluție de acid azotic având sp. greutate de la 1,07 la 1,41. Dar nu ar trebui să explorezi dincolo de aceste limite fără observații corespunzătoare, așa cum este evident din exemplul acidului sulfuric, care este dovedit în continuare. Mai mult, pentru apă, când s0 = 9998,7, formula dă $0 - sls = 21,9, iar în realitate această diferență este atunci = 7,1. Aceasta arată că pentru cele mai slabe soluții nu se aplică formulele găsite.
Pentru a facilita compararea cu soluțiile de acid sulfuric, prezint un tabel cu valorile $0-$15 și $15-$30, calculate conform datelor de la § 37. Îl vom folosi de mai multe ori:

H2SO<	RaoSo - 315,eü - s30 300í6 - s30
P = 0	99997.11.433.9
2.65	10192212.143
5.16	10372322.750
9,82	10716513,759
17.88	11336805.584
24.62	11870966.497
30.34	123451057.0105
35.25	127601117.4110
40,50	13229IZ7,5IZ
47,58	138861167,7116
52.13	143061217.9117
57,65	148891268.2121
73.13	166551459.6142
84,48	1794316711.0163
91,59	1843516110,6157
1Ô0	1852815710.3151

O comparație a acestor numere cu numerele corespunzătoare de acid azotic arată o mare apropiere de bătăi. greutate aproximativ 1,2, dar tot cu aceleași bătăi. Pe o scară, acidul azotic dă mai mult de 0 USD - 16 USD.

1 Din aceasta reiese clar că, strict vorbind, este nevoie de o parabolă, dar ramura este
foarte aproape de o linie dreaptă, adică ɵ. coeficientul la $0 este foarte mic.

sulfuric, iar dupa ud. greutatea 1.2, apropierea numerelor încetează: pentru acidul azotic diferențele $0 - $16 și $15 continuă să crească rapid și s0 - $15 este mai mic de $15 - în timp ce pentru acidul sulfuric creșterea devine lentă și $15 - $30 devine mai mică de $0 - $]B. La ritm greutatea 1,4 pentru acidul azotic s0 - 15 dolari este de aproximativ 200, iar pentru acidul sulfuric doar 120. În consecință, prima regularitate a modificării densității cu temperatura continuă aici pentru acidul azotic, în timp ce pentru acidul sulfuric o alta a instalat deja mai devreme. Și știm (§ 65) că la p = 47,57 sau $ = 1,3844 pentru sulful dislot trebuie să recunoaștem fața parabolelor (II) și (III).
Kolb (S. g., 1886)1 dă:

	0°15°	o-15°	0°15°
P	0®0°V0°0°P0°oc'		

0 1.0000.99950.991.3411.32380.961.4881.463
7.22 1.0501.04552.331.3491.33186.171.5071.482
11.41 1.0751.06756.101.3711.35387.451.5131.486
17.47 1.1151.10559.591.3911.37289.561.5211.494
25.71 1.1711.15761.211.4001.38193.011.5331.506
28.00 1.1871.17265.071.4201.40095.271.5421.514
33.86 1.2261.21169.201.4411.41997.891.5511.523
,37.05 1.2531.23771.241.4501.42999.521.5571.529
43.53 1.2911.27472.391.4551.43299.721.5581.539
47.18 1.3151.29874.011.4621.43895.841.5591.530

Deși datele lui Kolb pentru acidul azotic, atât pentru acidul sulfuric (§ 43, 69) cât și pentru acidul clorhidric (§ 98), în mod evident suferă de o acuratețe insuficientă, în special pentru 0 °, cu toate acestea, ele sunt complete (de la 0 la 100%) și The uniformitatea efectuării observațiilor este de neegalat până astăzi, mai ales în două privințe: observațiile au fost aduse* la aproape 100%, iar pentru soluții puternice s-a determinat extensibilitatea sau $0-$15. Dar definițiile acestei ultime diferențe

1 Am luat numerele lui Kolb de pe masa lui Landolt, pentru că originalul, întâmplător, nu era la îndemână.

căci soluţiile slabe sunt foarte discordante şi departe de datele, fără îndoială, mai precise ale lui Kremers. Deci, valoarea lui s - s15 pentru 11,41% $o - $15 = (dacă apa este luată ca 10000) 80, iar conform Kremers 55, cu sp. greutate 1,4 conform Kolb $0 - $15 = 190, și conform Kremers 203, adică Kolb are o eroare în miimi de bătăi. greutăți (deci, ±20) și trebuie să ne gândim că aceste erori sunt concentrate tocmai în determinările făcute la 0°. Cu toate acestea, în limita de eroare indicată a numărului Kolb în ceea ce privește expansiunea, se arată clar că soluțiile puternice își schimbă sp. greutate la fel de slabă. , Deci, am văzut că Do ud. greutatea 1,4, valoarea $0 - s15 = 0.0442so - 420,0, și deci, la sp. greutatea 15000 ar trebui să aștepte valoarea 243, iar apoi din definițiile lui Kolb rezultă $0 - $15 = 250, cu ud. greutate 15 500, această diferență este calculată = 265, iar observațiile lui Kolb dau pentru 97,89%, când $0 = 155 100, valoarea este 280. Diferența dintre valorile calculate și observate nu depășește erorile lui Kolb și, prin urmare, putem luați în considerare formulele derivate de mai sus pentru $0 - și sl5 - s30 aplicabile la final, adică până la p - 100. Cu alte cuvinte, expansiunea soluțiilor de acid azotic nu indică niciun „punct singular”. Corectarea datelor lui Kolb în raport cu apa la 4° = 10.000 și interpolarea în părți din bătăile sale. greutate 15°
cu -¡p- obținem:

15° 8 d15° 8 4° 15° 8 V 15° 8 ν'
R = 5 10300r = 3011849r = 5513470r = 8014602
10 105963512183601375185 14776
15 108914012515651400390 14964
20 112094512840701424395 15122
25 115255013163751442199 15265

Grotrian (Pogg. Ann., 160, 256, 1877) determinat la trei temperaturi sp. greutatea a șase soluții de acid azotic. Judecând după articolul lui și Kohlrausch (Pogg. Ann., 154, 215, 1875), toate amendamentele 54

batai, greutățile au fost deja introduse și, prin urmare, calculăm direct din datele 515 (greutate sp. la 15 °) și s15 - s30:
p= 6,03 12,8019,5925,9332,9338,83%
s^ = 1,03351,07411,11751,16061,20511,2460
„1= 9,45°9,62°8,46°7,94°10,34°9,37°
de la 1.03121.07011.11211.15371.19931.2377
í2= 20,82°20,41°19,71°19,15°18,36°18,88°
„£> = 1,0279 1,06551.10581.14791.18891.2278
t3= 29,26° 30,08°30,07°27,62°30,61°29,79°
Din aceasta rezultă:
15° = 10324 107231114311562120171241l
315- - S30 - 49648599121134
Dacă găsim s0 de la $15, atunci dependența de $15-$30 de $0 se dovedește a fi exact aceeași cu cea a lui Kremers. Deci, de exemplu, 12,8O°/o corespunde cu s0= 10723ψ48= 10771 și, în consecință, conform formulei derivate din observațiile lui Kremers de mai sus, $15 - $30 = 64,2. Același număr se găsește conform lui Grotrian. Acest lucru nu numai că întărește observațiile și concluziile de la Kremers, dar face, de asemenea, să luăm în considerare observațiile lui Grotrian despre ritm. greutăţi la fel de precise ca cele ale lui Kremers
(prin urmare, eroarea este de aproximativ ±5)
Interpolarea bătăilor. greutate
Grotrian la 15 ° 4 ° în p, obținem:
P - 5101520253035%
15° s-^= 10275 105711088111204 115411185212194
Ostwald (J. pr. Gli., 76, 385; 18, 328, 1877) a determinat atât densitatea, cât și expansiunea unei soluții care conține 6,3°/0 HNO8.
Medie 1 20°
din 4 definiții - d = 0,96660 și, prin urmare, d = 1,03456, și conform

prin urmare -£õ- = 1,03278, și deoarece volumul la 20° este 1,004578, dacă 0°
v0 = 1, atunci pentru s=1,03744. Datele pentru expansiune, cu excepția celor indicate acum: 40° v = 1,012204 și 60° = 1,022265, prin urmare, sp. greutăți -^-=1,02492, -^-=1,01484 și, prin urmare, St= 10374,5 - - 1,735g - 0,0340g2, prin urmare, sp. greutate ^-= 10340,9; s0 - s15.= = 33,6 și $15 - $30 = 49,0, iar conform egalităților (A) ar fi 38,4 și 46,9 dacă aceste egalități ar putea fi explorate către cele mai slabe soluții și apă. Deoarece nu există alte date pentru soluțiile slabe, atunci, luând apă (p = 0) și o soluție care conține 6,3% (Ostwald), avem pentru soluții slabe:
deci -515 \u003d 7L + 4-20r; s16-S3O = 33,9 4-2,40r. (ÎN)
Aplicarea acestor egalități nu trebuie să conducă mai mult de 10%. La 10%, când 0 USD este aproape de 10.570, (A) dă 47,2 și 55,5 și (B) 49,1 și 57,9. Aceste numere sunt pentru gradul practic de precizie sau pentru corectarea bătăilor. Greutățile sunt de acord destul de bine între ele, dar probabil fie Kremers, fie Ostwald au erori importante în definirea expansiunii, care pot fi eliminate doar prin observații noi.
§ 104. Yur (Schweiger's J. Ch. Phys., 35, 446, 1882) a luat ca 100% un acid având o densitate d = 1,5 la -|^-0F, dar pentru el a dat, probabil, judecând după cantitate. de sare formată, conținutul de 79,70% acid sau anhidridă „uscat”, iar acest lucru arată că acidul Jura

original conținea 92,98% HNO3. Prin urmare, procentele p' date de Yur ar trebui înmulțite cu 0,9298,
pentru a obține conținutul de p sau HNO3:

15° 15°
P' dPs 4oP'dPS 4°
100 1.500092.9814989751.418969.7414178
95 1.488088.3314869701.397865.0913968
90 1.473083.6814719651.373260.4413722
85 1.457079.0314559601.347755.7913467
80 1.438574.38-14374551.321651.1413206
54*

P' dP15° 8 ~P'dP15°
50 1.294746.4912931251.140323.2511394
45 1.264441.8412634201.110918.6011100
40 1.234137.1912331151.082113.9510812
35 1.201932.5412010yu .1.05409.3010531
30 1.170927.891170051.02674.6510258
15° 60
Valorile lui s-^θ- se obțin din (ί-θθ-θΦ, care se corectează pentru cântărire în vid, pentru raport cu apa la 4° și pentru temperatură, ghidat de numerele paragrafului anterior. Interpolare a dat:
P 15° 8 4°P15°P15° *4^P15° 84^
5 10279301184155134238014592
10 10573351218060136988514761
15 10877401252465139639014912
20 11188451284070141899314990
25 1150950131407514387
Yur consideră că de la p' = 0 la p' = 40 Igd este proporţională cu procentul p', iar de la 5 la 70°/o = 0,0002 p' iar de la pf = 70 la p' = 100°/0 se aplică alte formule și dependență mai complexă (§ 40, 52).
Kohlrausch și Grotrian (Pogg. Ann., 154, 210, 1875) dau:
p= 6.32 12.3125.0030.9537.3649.8262.07
s 50 = 1,0354 1,07111,15371,19451,23821,32021,3871
t° = 17,0° 18,3°18,5°16,9°18,6°18,4°19,8o'
15° s-^õ= 10360 107251,155911959124141324113935
Ultima linie este analizată conform § 103.
Interpolarea dă:
5% s = 1028125θ/os - = 1155945%$= 12926
10 1058230118975013252
15 1089535112465513545
20 1122040125926013826

Aceste cifre, începând cu 20%, sunt toate mai mari decât ale lui Kolb, deoarece numerele lui Uhr sunt mai mici. Nu există niciun motiv să-l preferăm pe unul altuia și, prin urmare, din toate datele luăm direct concluzia medie. Va fi mai precis pentru soluțiile slabe1 decât pentru cele puternice, deoarece pentru primele sunt mai multe observații și sunt de acord între ele decât pentru soluțiile puternice, unde rămân doar datele lui Yura și Kolb.
15°
Oud. greutatea acidului azotic HNO3 la (în vid):

p Observat Calculat p Observat Calculat p Observat Calculat 14214
0 99929991.63512201121987014216
5 10284102834012544125477514404l4308
10 105801058245128691287280l459714594
15 10886108895013185131798514779l4773
20 11205112045513479134749014938l4943
25 11543115286013758137579515102215106
30 11855118596513983140111OO—15260

Deoarece diferența dintre doi vecini este subțire. ponderi de la 0 la 30% corect creste si numai dupa ce 40% incep sa scada, apoi in primul rand am incercat sa aplic parabola $= 9991.6-|-57.339r~r0.1653r2 la datele de la 0 la 30%. Această parabolă dă pentru 35% 12 201,0, adică. doar numărul mediu observat. Pentru 40%, dă s =12 549,6, care diferă de medie doar cu 4-5,6, în timp ce eroarea definițiilor, desigur, nu este mai mică decât aceasta. Pentru 45%, parabola dă 12.906,6, iar media experienței este 12.869, în plus, totuși, pentru Jura și Kolb 12840 și numai pentru Kohlrausch 12926. Pentru 50% pentru parabola 13272, conform experimentului 13185, i.e. mult mai putin. Din aceasta trebuie să concluzionăm că aplicabilitatea parabolei (I) se oprește la aproximativ 40% și înainte de 50%, i.e. între HNO3-|-6H2O (=36,84%) și HNO34H2O (=46,67%). Pentru a judeca cu cât mai precis, datele au fost luate de la 45 la 65% și conform

1 Dar și aici, eroarea pătratică nu este mai mică de ±15, t ɵ., presupunând apă =1, ±0,0015.

2 Acest număr este mediat din: 1) Kolb 95% = 1,5122 și 2) din Yura 93% = 1,4990 și Kolb 99% = 1,5265 derivat 95% = 1,5082.

a găsit parabola s = 8710,5117,73/? - 0,5628r2. Această parabolă, care satisface datele duse la limita de precizie, dă 12599,3 pentru 40%, adică mai mult decât media și chiar mai mult decât observațiile lui Kohlrausch și, prin urmare, nu este aplicabilă în direcția celor mai slabe soluții. Parabola găsită nu se intersectează cu cea anterioară, dar aproximativ 41,4% se apropie aproape de atingere, iar formula HNO34“5H2O corespunde cu p = 41,18 ° / 0 și, prin urmare, am luat această compoziție ca limită pentru parabole (I) și (II). Prin urmare, parabola (I) trebuie calculată din datele 0-40°/θ. Apoi

$ = 9991,6 4-57,395/> + 0,1620p2. HNO3 (I)

Această parabolă satisface perfect concluzia medie a observațiilor, așa cum se poate observa din comparația din tabelul anterior (până la 40%). Pentru 6,3% dă s -10359,6. Acest număr diferă semnificativ de 10340,9 dat de Ostwald, astfel încât s-ar putea chiar crede că pentru soluțiile cele mai slabe de aici, ca și pentru acidul sulfuric (§ 65), este necesară o altă parabolă, 1 dar nu există numere care să confirme observațiile lui Ostwald, dar, pe dimpotrivă, Kohlrausch dat pentru 6,32% = 10 360 ne face să credem că în regiunea celor mai slabe soluții se aplică aceeași parabolă (I), care este aplicabilă până la 41,18% sau HNO34 "5H2O. Conform (I), aceasta soluţia corespunde cu s = 12 630. Pentru regiunea (II) această greutate specifică va fi considerată neîndoielnică.

Pentru a determina limita superioară a regiunii (II), ar trebui să mergem din partea celor mai concentrate soluții, dar nu există numere stabilite cu suficientă precizie și, prin urmare, ar trebui să mergem

de la HNO * 5H2O către HNO3, ca să spunem așa, pas cu pas. Am văzut mai sus că parabola s = 8710,5 - | - 117,73/? - 0,5628p2 este aplicabilă de la 45 la 65%, deci de la HNί)35H2O la HNO32H2O (= 63,64H2O (= 63,64%), dar cea mai mare contracție a lui Kol HH3 corespunde HNH3 O și, pe de altă parte, se știe (Dalton, Smith, Beano și alții) că soluțiile de acid azotic

1 Acest lucru poate fi gândit și pe baza datelor privind extinderea soluțiilor slabe.

dați un hidrat care fierbe constant la aproximativ 121 °, care conține aproximativ 70% HNO3 sau corespunzător compoziției 2HNO3-(-3H2O (= 70%), și deși Roscoe a arătat (ca și pentru HCl) că această compoziție se modifică odată cu modificarea presiunii (la 1220 mm = 68,6% , la 735 mm = 68%, la 70 mm = 65,7%), dar întrucât Trem, studiind vâscozitatea, a recunoscut și compoziția menționată (datele sale indică mai probabil HNO32H2O), mi se pare că ar fi pot fi rezolvate problemele controversate despre hidrații de acid azotic prin intermediul modificărilor de greutate specifică și prin cristalizare la frig. Datele moderne pentru greutatea specifică peste 50% sunt foarte inexacte, iar din observațiile privind înghețarea știu doar că Dalton a observat o scădere. în punctul de curgere atunci când se trece de la acizi tari la acizi sp. greutatea este de aproximativ 1,3 și cred că punctul de curgere observat de el la -19 ° se referă tocmai la hidratul de mai sus HNO35H2O. Aici, în opinia mea, există o extinsă câmp pentru noi observații precise, mai ales având în vedere diversitatea pe care o prezintă acidul azotic în diverse concentrații în raport cu nitrurarea și oxidarea metalelor, oxizilor inferiori și substanțelor organice. Probabil, multe diferențe vor indica independența reacțiilor anumitor compuși formați din HNO3 și H2O. Acum, conform greutate, puțin se poate adăuga la întrebările îndoielnice despre acești compuși, deoarece în formă grosieră chiar și toate soluțiile de la 45 la 100% pot fi exprimate într-o singură parabolă. Deoarece pentru 41,18%$= 12 630, mai întâi calculăm valorile y = s:

p = 45   y = 62,6p = 6037 = 59,9p = 75y = 52,5p = 9037 = 47,3
50   62.96556.88050.79545.9
55   61.57055.08549.010044.5

În acest calcul, am luat pentru HNO3 (/?=100) $=15.250, după cum se poate aprecia din totalitatea definițiilor lui Gay-Lussac, Tunnerman, Kolb și altele.Pe baza numerelor găsite, obținem o parabolă :

$ = 9389 + 93,00/? — 0,3473/?2.

Această parabolă pentru 45-55% și, de asemenea, pentru 80-95% dă bătăi. greutăți foarte apropiate de medie, de exemplu pentru 90% 14964 în loc de 14938 (Kolb 14964), dar aproximativ 70% bătăi parabolice. greutățile sunt în mod clar mai puțin observate. De exemplu, pentru 60 ° / θ se dovedește 13 719, și Kolb 13 751, Kohlrausch 13826, pentru 70% conform parabolei 14197 și conform Kolb 14243 și, deși conform Yura 14189, dar numerele sale în aceste zone sunt toate sub medie, altele, ca să spunem așa echilibrate, nu există observații aici * Aceste bătăi mai mari. ponderile față de cele calculate se încadrează exact în jurul compusului HNO34-2H2O (63,64%) și, prin urmare, am înclinat spre ipoteza acestui compus special, mai ales că dacă pentru acidul sulfuric

cel mai mare tip este tipul .S (OH) 6 \u003d H2SO42H2O , și tranziția SO (HO)4 \u003d H2SO4H2O, atunci pentru azot cel mai mare tip ar trebui considerat N (OH) 5 \u003d HNO32H2O, iar între tranziția înainte de 2HNO33H2O, NO (HO) 3 \u003d HNO3H2O (ortoacid) și (OH) 4 \u003d H4N2O7 (analog al acidului pirofosforic). Recunoscând HNO32H2O ca un compus separat, nu neg alți compuși, dar mă ghidez doar de faptul că de la 40 la 100%, aparent, este necesar să recunoaștem un compus intermediar, iar unul este suficient pentru stocul de date existente. . În consecință, regiunea (I) trece de la HNO35H2O (și acest compus nu este bine stabilit) la HNO32H2O și, prin urmare, din datele pentru 45-60% se dovedește

s = 9570 -84,18r - 0,2400r2.   HNO3(II)

Această parabolă satisface datele de la 45 la 60%, dar pentru 70% dă 14287, iar Kolb 14243, Yur 14189, prin urmare, nu este inclus în continuare. Pentru HNO32H2O, dă s = 13 955. Luând acest număr pentru restul soluțiilor, dacă ne mulțumim cu o parabolă, cu date moderne ar trebui să ia:

$= 10652+ 62,08r - 0,1600r2.   HNO3(III)

Tabelul anterior arată că bătăile calculate din această parabolă. ponderile satisfac, in limita acuratetii observatiilor, derivarea medie a definitiilor. Dacă o diferență destul de semnificativă este vizibilă pentru 65%, atunci aceasta se datorează faptului că numărul Yura este foarte

scăzut, iar numărul Kolb (14003) este foarte apropiat de cel calculat din parabolă.

Pentru parabola (III) B sau coeficientul de la p2 s-a dovedit a fi aproape egal ca valoare cu B în parabola (I), doar negativ.

Deci, pentru acidul azotic, trebuie să existe cel puțin trei regiuni, iar în ele derivații rectilinii se modifică după cum urmează:

¿j = 57,395 + 0,324r
84,18 - 0,48r
62,08 - 0,32r
0θ/o = 57,4
41,18% =64,4
63,64% = 41,7
41,18% = 70,7
63,64% = 53,6
100% = 30,1
(D
(P) (W)

La început derivata crește, ajungând de la 57 la 71, apoi scade, ajungând la 30 la HNO3. Aceste modificări sunt oarecum asemănătoare cu cele (§ 101) pe care le-am văzut pentru HC1 (și pentru alcool), și se știe că în în multe privinţe aceşti doi acizi sunt foarte asemănători.1 Mai mult, aici, ca

m   ds"

în acid sulfuric și alcool, valoarea este în clară dependență de diferența dintre sp. greutatea acidului azotic și a apei. Această diferență este de 1°/0 = 52,3, iar valoarea derivatei se îndepărtează întotdeauna ușor de această cifră. Numai lângă HNO3 însuși știe mult mai mică decât această valoare.

§ 105. Dintre acizii compuși asemănător nitricului, adică a căror anhidridă are compoziția R2O5, cel mai studiat este fosforicul, pe care

îl vom reprezenta de obicei sub formă de ortohidrat H_3PO_4. Expansiunea nu a fost determinată, dar atât Schiff, cât și Kohlrausch au o temperatură de 15°, doar Watts are 60° F; pentru trecerea la 15°, numărul de soluții de acid sulfuric al aceluiași
bate greutate.
G. Schiff (Lieb. Ann., 113, 183, 1860) dă d, derivăm s:
P= 6 1218243654
15° d—= 1,0333   1,06881,10651,14631,23381,3840
15° s -tõ* = 1,0324   1,0678<1,10541,14511,23251,3824
1 S-ar putea crede că „lăcomia” (Aviditãt) acizilor, așa cum este definită de Thomson, este în legătură cu relația lor cu apa.

Watte (Gh. News. W. Crookes, 160, 1865) oferă o amplă
tabelul densităților d soluțiilor în procente de anhidridă P_2O_5:
la
15,55°
15,55°
exprimând compoziția

% P2O5	d% P2O5dc'/o P2O5dIO P2O5d% P2O5d
49.60	1.50840.861.39232.711.29322.071.18510.441.081
48.41	49240.1238431.9428520.911739.53073
47.10	47639.6637631.0327619.731618.62066
45.63	46439.2136930.1326818.811537.39056
45.38	45338.0035629.1625717.891446.17047
44.13	44237.3734728.2424716.951364.15031
43.95	43436.7433927.3023615.641243.03022
43.28	42636.1532826.3622614.33IZ1.91014
42.61	41834.8231524.7921113.251090.76006
41,60	40133,4930223,2519712,180950000

Observând că 1 parte în greutate de H_3PO_4 conține 0,7244 PIO5,
calculați în funcție de densitatea de wați d pentru procent întreg H_3PO_4, apoi le corectăm și le facem comparabile cu alte date:

70n3po4	% P2O5d 60° F15°%H3PO4% P2O5d 60° F15° s 4°
0	01.00099923525.351.21712160
5	3.621.027102614028.981.25512538
10	7.241.055105414532.601.29212907
15	10.861.084108315036.221.33113296
20	14.491.114111315539.841.37913775
25	18.111.146114506043.461.42814265
30	21.731.181118006547.081.47614744

F. Kohlrausch
1875; numere
736, 1877),
fosforic
287
anorg. Ch., 1
solutii
P = 5 s = 10270
10
10548
(München Acad. :
eu de la:
galvanic definitoriu

Luat
20
11151
Matematică-fizică" Klasse, 3,
Han db. rezistenta.
4°:
Veg.
Gmelin Kraut
acid, dă
bpm* greutate
s la
treizeci
11808
50
13328
70
15155
80
16192
85
16763
87
17001
Biblioteca „Runpverse”
GL. VI § 105. H3PO<
859
Sunt foarte aproape de numerele Watts. Numerele Schiff
interpolarea printr-o parabolă dă:
p= 5' 1020253550
15° s— = 10267 10557111851152012249134 75
Cifrele Schiff sunt aproape de 5%, mai mult decât Kohlrausch și Watts, dar diferențele sunt de așa natură încât ar trebui să ne ghidăm după cifre medii,
care sunt date aici.

P	15° Parabola (I)
5	1026610263
10	1054910549
20	1115611161
25	1148511488

P	15° 8Parabola (I)
30	1180411829
35	1220412184
50	1336613331
57,6	-13962

p	8 Parabola (II)
70	1515515152
80	1619216202
85	1676316756

Până la 50% atașăm o parabolă
s = 9992 + 52,95r ψ 0,2765/»2.
H3PO4 (I)
Numerele sale nu se îndepărtează de erorile experimentale ulterioare care există pentru ei. Dar mai mult 50% parabola (I) nu poate fi aplicată, deoarece pentru 60% yuna dă 14164, iar pentru 70% 15053, care este deja mult mai mică decât numerele observate. Pentru 55% cu (I) s = 13 741, care este mai mic decât numărul de wați (13 775), dar nu atât

de mult cât numerele Kohlrausch pentru 50% sunt mai mari decât numărul de wați și, prin urmare, putem crede că aplicabilitatea limita parabolei (I) este între 55 și 60% În acest spațiu există un anumit compus de aceeași compoziție ca Am recunoscut mai sus pentru acidul azotic: H3PO44H2O sau HPO35H2O = 57,65 [%] H3PO4.
Pentru această soluție, s = 13962. Luând-o ca punct de plecare din datele pentru 70, 80 și 85%, obținem parabola $ = 9985 4-46.59r-|-4“0.389r2. Dar din moment ce constanta de aici s-a dovedit, ca pentru regiunea (II) a acidului sulfuric (§ 64), aproape de sp. greutatea apei, apoi am luat-o pentru 9992, ca în (I):
=9992 4-46,33/>4-0,3912r2. ́H3PO4(II)

Deși numerele obținute din parabolă sunt apropiate, în limitele erorilor admise aici, de cele găsite din experiență, după cum se poate observa din tabelul anterior, există motive de a crede că studiile ulterioare de mai mare acuratețe vor arăta necesitatea unei medii. concentrații pentru a lua încă o parabolă intermediară. Este doar evident că definițiile existente nu pot fi satisfăcute de o singură parabolă și că există o analogie limitată între acizii azotic și fosforic în soluții apoase. Deci, pentru acidul azotic din regiunile (II) și (III) derivatul scade, în timp ce pentru acidul fosforic crește până la limita de solubilitate. Dacă comparăm soluțiile de acizi azotic HNO3 și acizi fosforici H3PO4 în același procent, se dovedește că soluțiile slabe ale primei sunt mai grele decât a doua, iar soluțiile puternice de acid azotic sunt mai ușoare decât fosforicul. Dacă numărăm procentele de anhidridă, atunci diferența dintre soluțiile slabe scade, iar dacă numărăm prin cantități echivalente sau exprimăm compoziția lui HNO3-4-τηH2O și H3PO4 + (mn - 1)H2O, atunci la mn = 100 sp. greutatea acidului azotic 1,0187, fosforic 1,0275; la m - 5 azot 1,263, fosfor 1,396; la m = 2 azot 1,396, fosforic 1,547 și sp. volume la m = 100 pentru azot 1829, fosforic 1829; la m = 5 azot 121,1, fosfor 121,8, adică puțin mai mult, la m = 2 azot 70,9, fosfor 74,9, adică diferența de sp. greutățile și volumele specifice devin clar vizibile - fosforice și mai grele și mai mari. Rezultă din aceasta: 1) că independența soluțiilor de substanțe individuale (și ar trebui să fie cunoscută și arătată) iese cel mai clar la compararea bătăilor. greutățile soluțiilor echivalente, așa cum au arătat de multă vreme Kremere, Gerlach și alții; 2) că compararea volumelor specifice ascunde trăsăturile care există efectiv; 3) că nu există o diferență constantă în volumele specifice de analogi, cu ajutorul cărora Nicole și alți cercetători au dorit să exprime natura soluțiilor și 4) că în volumele specifice ale soluțiilor slabe, unde individualitatea corpurilor dizolvate este ascuns, apare acel principiu comun, conform căruia dependența densităților devine soluții evidente din greutate parțială sau echivalentă.

Am văzut (§ 27) că volumul unei particule de NaCl în soluțiile slabe este aproape de 18, în timp ce în cele mai puternice crește. Aici vedem că volumul de HNO3 și HPO3 în soluții slabe este aproape de 27,5 (pentru că volumul este de 100 H2O la 15° = 1801,4), dar HNO3 conține încă elemente ale semiparticulei de apă, prin urmare, volumul este 1 1

-echivalent anhidridă sau -jN2O5, yP2O5 este, de asemenea, aproape de 18. Sp. greutatea H2S04100H20 la -^-=1,0339, prin urmare, sp. volum = = 1835,9, prin urmare, volumul de H2SO4=34,5, iar volumul de SO3 = 16, iar în soluțiile cele mai slabe, într-adevăr (§ 55), înlocuirea particulelor de apă cu particule de SO3 reduce volumul. Toate acestea arată că atunci când există diferențe mari între corpurile dizolvate în soluții slabe, volumele lor sunt într-un mod special similare. Și aceasta, pe de o parte, seamănă exact cu starea de vapori în care volumele particulelor sunt aceleași, iar pe de altă parte, necesită căutarea în A (dacă parabola s = CAr-\-Bp2) pentru conexiuni cu greutăți parțiale și echivalente. Acesta este cel din urmă deoarece la p \u003d 0 este egal cu A, adică A arată o schimbare a bătăilor.
greutatea in solutiile cele mai slabe. Am văzut deja această dependență în ultimul capitol. Este vizibil și când se compară acidul azotic cu acidul fosforic, dar nici pentru unul, nici pentru celălalt nu se pot considera formulele parabolice deosebit de bine stabilite pentru a aprofunda influența mai detaliat aici.
atât densitatea substanței dizolvate cât și greutatea parțială a acestuia în constante parabolice. Sunt necesare cazuri numeroase și variate pentru stabilirea oricăror principii generale și ferme.
§ 106. În acest sens, seria de numere dată de Schiff pentru acidul arsenic H3AsO4 (Lieb. Ann. 113, 183, 1860) este semnificativă:
p= 7,5   15,022,530,045,067,4%H3AsO4
d   1.04951.10521.16661.23501.39731.7346
•15° s ^5- = 10486   1104111654123381395617322
Parabola 10481   1103511654123371395617322

O parabolă nu poate exprima aceste date fără a presupune erori foarte mari, de până la ± 100, și de aceea sunt necesare două parabole cu o muchie de aproximativ 40%, deoarece parabola (I), derivată din primele patru date:
s^-=9992 4-60,89/? -|-0,576p2,   H'AsO4 (I)
slab aplicabil la 45% (da 13.898) și nu răspunde complet la 67,4% ($ = 16.712 în loc de 17.322). Prin urmare, pentru 45 și 67,4% se aplică o altă parabolă, ale cărei elemente sunt calculate din faptul că limita de aplicabilitate este determinată de compusul H3AsO4 + 4~12H2O, care corespunde cu p = 39,66 și s = 13313. Se dovedește o parabolă
= 10 468 4-28,9/>1,08/A   H3AsO4 (II)
Se poate observa în legătură cu această parabolă, a cărei acuratețe nu poate fi sigură, din cauza lipsei datelor de verificare, că A a ieșit mic, iar B foarte mare, care este similar cu parabola (II) HJ (§ 102).) * Pentru soluții mai slabe cunosc o observație a lui Ostwald (J. pr. Ch., 20°
18i 328, 1878), care a determinat că la , o soluție care conține 4,73% are -^- = 0,970628 sau d -|^x = 1,03026 și, prin urmare
= 10284,7, iar dacă calculăm -^ pentru o astfel de soluție slabă între 15 și 20° = -2,4, ceea ce probabil nu este departe de adevăr, atunci 15°
$—-££- = 10297. Prin parabolă (I) s = 10293, ceea ce este o confirmare clară a concluziei trase din definițiile lui Schiff.
Ostwald (1. s.) are și o observație corespunzătoare asupra unei soluții echivalente (p = 3,273) H8PO4, pentru care 1   20 °

— la -20Õ = 0,98074. O prezentăm doar pentru a indica faptul că același observator dă volumul unei soluții echivalente (p = 4,1) de acid fosforic H_3PO_3. volum, sau

la -edu , este foarte apropiată de cea pentru acidul fosforic și anume = 0,980703, d-|^-= 1,01968, = 1,0191. Compoziția acestuia soluție H_3PO_3 - | - 106,5H_2O, prin urmare, volumul specific = = 1962,6. Pentru aceeași soluție de acid fosforic H_3PO_4-|-+ 106,5H_2O (p = 4,86) $-^-=1,0256, iar volumul specific = 1964,8, adică atât densitatea cât și volumul au crescut prin oxidarea soluției sau din tranziție de un grad mai mic spre un superior . Aceasta înseamnă că oxigenul, adăugând într-o soluție atât de slabă, ocupă volum și crește densitatea, așa cum avem în anumiți compuși specifici, deși în majoritatea fenomenului este diferit: fie din adăugarea de oxigen (Na, K) densitatea crește, dar volumul scade, sau (Hg, Pb, Cu) densitatea scade dar volumul crește. Cazul batailor in crestere. greutatea si bataile volumul de la o creștere a oxigenului în compușii de hidrocarburi este foarte frecventă. În consecință, există toate cazurile posibile.1 Și pentru a urmări aceste relații peste soluții, vom avea multe cazuri, iar unele dintre ele vor fi prezentate după aceasta.

§ 107. Pentru compararea soluțiilor de compuși care conțin diferite cantități de oxigen, acidul iod HJO_3 oferă un exemplu deosebit de potrivit, mai ales pentru că corespunde hidrogenului iodur HJ și acidului iod HJO_4. Kemmerer (Pogg. Aun., 138, 402, 1869) a dat primele informații în acest sens, dar, din păcate, nu a dat datele originale (7, după cum scrie el), ci doar un calcul de interpolare a acestora, care probabil conține pentru soluții slabe, fie o eroare, fie poate doar o greșeală de tipar. Îmi bazez această opinie pe faptul că, raportând numărul dat pentru 10°/o la 5°/0, obținem o armonie completă a numerelor, care fără aceasta, în trecerea de la 10°/o la 15°/0. , reprezintă un astfel de salt încât sunt nevoit să renunț la datele

1 Este imposibilă oxidarea unei scăderi a densității și a unei scăderi a volumului specific, „deoarece volumul specific este o fracție și numărătorul său crește în timpul oxidării, prin urmare, cu o scădere a sp. greutatea ar trebui să fie întotdeauna volum crescut.

până la 15% la decontarea ulterioară. Conținutul este dat ca procent de anhidridă și, prin urmare, calculăm conținutul de hidrat de HJO_3. Densitățile d sunt date la 14° și probabil se referă la apă, tot la 14° și nu sunt corectate pentru ponderea de 15°

în aer, și de aceea dăm cu bătăi corectate. greutate, considerând că modificarea densității cu temperatura este aceeași cu cea a acidului azotic (§ 103) la aceeași densitate. Ducând la -^-, introducem, desigur, o eroare, deoarece extinderea soluțiilor HJO_3 este necunoscută, dar eroarea nu poate fi mare, deoarece corecția este limitată la câteva zece miimi. Introducem apoi aceeași corecție în datele lui Thomsen, care se referă la 17°, iar dacă nu am introdus corecții, atunci problema comparării atât a numerelor celor doi observatori, cât și a soluțiilor lui HJO_3 și HJ nu ar putea deveni clară. Observațiile lui Kemmerer:

°/o go5 d 14°15° 8 4°p HJO3°/o J2O*d 14°- 15° 8^-p HJO3
1 1,0053 '——351,44281439836,89

5 1,0263——401,53711533642,16
10 1,0525——451,63151627547,4Y
15 1.12231120915.81501.73561731252.69
20 1.20931207521.08551.86891863S57.96
25 1.27731275126.35601.99541989863.23
30 1.34841345931.62652.12692120868.50

Ultima soluție este aproape saturată (65,2% J2O5), care cristalizează la -17°, se topește la -15° și conține, conform Kemmerer, J2O510H2O. O astfel de compoziție necesită 64,98% J2O5, prin urmare, soluțiile de acid iod sunt superioare unei astfel de compoziții HJO35H2O (= 62,4%, J2O5), care corespunde soluțiilor de acizi azotic și fosforic, iar o soluție de 2HJO39H2O constituie probabil una dintre forme. de hidrați care se transformă complet într-o formă solidă.

Thomsen (Ber. 4, 1874) dă pentru soluții de compoziție HJO3mH2O 17°
15°
densități la γγθ-, pe care le enumerăm (în gol):

t = 10 204080160320
, 17° d = i.6609 1.36601.19451.10041.05121.0258
p= 49,44 32,8319,6410,895,762,96%HJO3
15° s = 16623 13662119421099810505 10251

Thomsen exprimă volumele specifice ale soluției în sau -----Ξ ----= v egalitate v = 18m +39,1 -4^18 *

Daca pentru primele solutii ale lui Thomsen sa gaseasca ud. pondere conform datelor lui Kemmerer, atunci obținem numere apropiate, de exemplu, pentru 32,83% 13 678 după Kemmerer și 13 662 conform lui Thomsen și, prin urmare, 15 ° interpolăm separat datele ambelor pentru ; și pentru a obține media, totuși, dăm datelor Thomsen o pondere dublă:

°/o H JO8 Kemmerer ThomsenAverageParabolice dp
5 —10434104341043191.8
10 -10910109101091099.7
20 119571198211974 11987115,7
30 13229132451324013222131,5
40 14951148311487114776184,8
50 16772167381674916787217,7
55 17975—1797517915233.7
60 19123—1912319125250.0
65 20312—2031220415266.3

În urma unui test preliminar, s-a dovedit că sunt necesare cel puțin 1 două parabole cu o fațetă de aproximativ HJO318H2O= = 35,20%, când sp. greutate ^=13927:

s = 9992 + 83,87 p + 0,7933 p2; Ì h Í (!) s = 9992 +54,41 1,630 p2;
J HJ0 I (II)

1 La 30-50%, poate este nevoie de o altă parabolă, dar incertitudinea cu privire la cifre nu permite intrarea în detalii aici. Există o discrepanță în date în ±100 și, prin urmare, am acceptat acest grad de acuratețe a expresiei.

Deși nici datele și nici concluziile din acestea nu pot fi considerate exacte, cu toate acestea, cu ajutorul lor, se poate observa cum diferă

soluțiile HJ și HJO3 una de alta. La aceleași procente, soluțiile de acid iod sunt mai grele decât soluțiile de iodură de hidrogen, prin urmare, soluțiile echivalente de HJO3-|-7nH2O sunt mult mai dense decât soluțiile HIC-tH2O, așa cum se poate observa din comparație. De exemplu, la u = 1OO, soluția HJ (6,64°/0), s = 1,0482, volum specific = 1839,4 și soluția4 H.TO3 (8,91°/0) 5 = 1,0802, volum specific 1829,3 La u = 15 pentru HJ 5 = 1,291, volum specific 308,3, iar pentru HJO3 5 = 1,468, volum specific = 303,8, adică sp. greutatea soluțiilor echivalente HJO3 este mai mare decât HJ, iar sp. volum mai mic. Prin adăugarea de oxigen, astfel de contracții au fost excitate aici încât volumul a devenit mai mic, ca, de exemplu, în oxidarea sodiului sau potasiului. Acest lucru este cu atât mai remarcabil cu cât în stare solidă volumul specific KJ(~^ = 54,1) este mai mic decât KJO3(^^-= 55,0). Evident, modificările volumetrice ale soluțiilor depind de afinitatea apei pentru substanța dizolvată în ea. Și pe măsură ce saturația continuă, volumele soluțiilor echivalente de HJ și HJO3 devin egale, ceea ce reprezintă o tranziție către o stare liberă în care HJ ocupă probabil un volum specific mai mic decât HJO3.

Scăderea volumului de la o creștere semnificativă a bătăilor. greutatea, care apare în timpul tranziției soluțiilor HJ la soluții HJO3, continuă cu formarea acidului iod HJO4, ale cărui soluții Thomsen (1. p.) a studiat împreună cu soluții de iod-15 °
acid de bumbac. Reducem aceste numere la aceeași ca pentru H JO3:

HJO*+ 22   4282162322 NUDE
, 17° d   1.21651.11211.05701.0288
θ/o H JO4 = 32,65   20,2511,516,183,21
15° s -ρ- = 14013   12165111161056310282

Thomsen susține că sing acid (care
că volumele specifice ale soluțiilor de iod-un scrie H5JO6 = H JO42H2O)
cresc

direct proportional cu cantitatea de apa si anume pentru solutii HJO4 + /nH2O volume specifice = 18m23,8. Aceasta înseamnă că nu există contracție sau expansiune din adăugarea de apă. Dacă în alte cazuri ambele există, atunci, desigur, poate exista și un fenomen de tranziție, adică una pe care Thomsen o recunoaște.

Oud. greutățile de aici pot fi exprimate cu suficientă acuratețe, după cum cred, într-o singură parabolă

sÿ°=9992 + 85,71/> + 1,113/>2.   HJO4 [(!)]

Pentru soluțiile lui Thomsen, dă;

13977   12184111261056410279

Parabola rezultată are particularitatea, printre toate parabolele pe care le-am întâlnit până acum, provenite din apă, că în ea coeficientul B la p2 este foarte mare, cu o valoare pozitivă, iar asta arată că derivata crește extrem de rapid. Și dacă comparăm zonele derivate (I):

Pentru HJ ~=69,5 + 1,32r2
» HJO3   83,9+ 1,59r2
» HJO4   85,7 + 2,23r2
la Y%= 82,7
»   =99,8
»   =108,0,

vom vedea că derivatul crește la trecerea de la HJ la HJO4 și la p = 0 creșterea sa (valoarea 4) este mult mai mare pentru primele trei unități de oxigen adăugat decât pentru a patra. La trecerea de la HG1

la HBr și HJ, derivatul crește și el (A = 49,4, 64,0, 69,5), și întrucât, la trecerea de la LiHO la KNO sau chiar NaHO, valoarea derivatului lângă apă scade odată cu creșterea greutății atomice, pt. prima dată se pare că cantitatea A nu are nicio legătură directă cu greutatea particulei. Cu toate acestea, în capitolul următor o vom vedea în cazuri dezvoltate mai precis decât cele pe care le luăm în considerare acum, iar în timp va fi probabil posibil să formulăm această legătură într-o generalizare mai exactă.
În ceea ce privește reducerea volumului care are loc în timpul tranziției, în special soluțiile slabe, de la HJO_3 la HJO_4, este de 55
*

Este evident din formulele Thomsen în sine, deoarece, de exemplu, pentru HJO3-|-100H2O, formula Thomsen dă un volum specific de 1828,0, iar pentru $HJO_4 + 100H_2O$ doar 1823,8. Conform formulei Vertelo (S. g., 76, 741, 1873) pentru soluții de iodură de hidrogen (v = 187n-ț-35,5), volumul specific HJ -|- 100 H2O = 1835,5, t. ө. clar mai mult decât soluțiile echivalente ale HJO_3 și HJO_4. Și dacă formula Vertelot pentru HJ este la fel de validă ca și formula Thomsen pentru HJO_4, atunci pentru HJ amestecarea cu apă nu este însoțită de o modificare a volumului. Pentru a verifica această remarcă, am calculat direct (17°\ Volume specifice de soluții Thomsen pentru m = 22,42 și 82. Au rezultat: 419,76, 779,26 și 1499,9. Daca scadeti volumul de apa ti18; atunci yo Thomsen ar trebui să obțină o constantă 23.8, dar în realitate se dovedește 23.76, 23.29 și 23.9. Prin urmare, relația observată de Thomsen este probabil doar aproximativă.
În ceea ce privește modificarea volumelor în timpul tranziției unui dizolvat la un compus cu oxigen mai mare, avem o comparație a observațiilor lui Kemmerer asupra a trei soluții de acid cloric HClO34 ~ 7H2O, -s-15H2O și 4 "20H2O, deși autorul nu indicați temperatura soluțiilor, dar dă doar densități: 1,262, 1,161 și 1,128.Volumele specifice se calculează din ele: 166,8, 305,3 și 394,1.Soluții echivalente de acid clorhidric HC1-|-7, -J-15 și -] -20H2O (care corespund la 22,46, 11,91 și 9,21 °/0 HC1) au greutăți sp.: 1,1131, 1,0589 și 1,0452 și volume specifice: 146,0, 280,0 și 379,4, de la adăugarea de O3H2O la oxigenul sau trecerea de O3H2O1. , volumul nu scade, ci crește (cu aproximativ 20), cu alte cuvinte, același fenomen are loc și aici creșterea densității și a volumului specific, pe care le-am dedus mai sus din datele lui Ostwald pentru acidul fosforic. Greutatea specifică, așadar, prin adăugarea de oxigen la solut crește în toate cazurile luate în considerare, iar volumul specific fie crește (HC1) fie scade (HJ), ceea ce indică din nou că, introducând în considerare în loc de ud. cântărește volume specifice, câștigăm în claritate, dar nu câștigăm în forța concluziilor.

§ 108. Dintre toate datele pentru soluțiile de acid sulfuros H_2SO_3, definițiile lui Gilles și Scherer (J. Soc. Chem. Ind., 4, 308), cunoscute mie dintr-un rezumat din jurnalul Societății Germane de Chimie (Veg., ref. 458, 1885):

%SO2	t	d	%SO2	t	d	%SO2	t	d
0,99	15,5°	1,0051	5,89	15,5°	1,0297	9,80	15,5°	1,0492
2.05	15.5	1.0102	7.01	15.5	1.0353	10.75	15.5	1.0541

2.87 15.51.01488.0815.51.039911.6512.51.0597
4.04 15.51.02048.6815.51.043813.0911.01.0668
4.99 15.51.0252
Autorii acceptă că d = 1 —|— 0,005/?, dar ar fi mai corect (luând ultimele două numere la 15,5°) să acceptăm parabola: 10000^=10000-}-4-50,7/?! — 0,033/?!2.' Introducerea unei corecții pentru cântărirea în aer, ar trebui să se adauge 0,0012 (1 - d), referindu-se la apă la 4 ° și numărând-o ca b.p. greutatea la 4° = 10.000, trebuie înmulțită cu 9990,8, iar pentru a aduce la 15°, dacă se consideră la fel ca în acid sulfuric, trebuie adăugat 0,8 - f- (s - 9990,8) 0,0016. Apoi obținem:
S ^¡ = 9991,6 + 50,13r - 0,326r2. SO2
Conform acestei parabole, determinăm bătăile. greutate pentru soluții de compoziție:
H_2SO_3 + 200 H_2O H_2SO_3 + 100 H_2O H_2SO_3 + 20H_2O
1,74% SO_2
15°
s - = 1,0079
3,40% SO_2 14,48% SO_2
1,0162 1,0711
Prin urmare, volumele specifice acestor soluții [b4]:
3653
1852
412,7
Pentru soluții echivalente de acid sulfuric (§ 97) volume specifice
3636
1836
397,4

mult mai puțin decât pentru acidul sulfuros, adică pe latura propriu-zisă, aici, ca și pentru HJ - HJO_3 - HJO_4, volumul scade în timpul oxidării, deoarece sp. greutatea creste mult. Semnificația internă a fenomenului depinde, desigur, de faptul că SO_3, atunci când este combinat cu apa, se formează, deși se disociază, dar în comparație cu SO_2, puternic și determinat de cei mai semnificativi compuși de afinitate, motiv pentru care emit foarte mult. de căldură în timpul originii lor. Nu trebuie să credem că SO_2 nu este combinat cu apa, ci doar distribuit în ea, deoarece dacă are loc dizolvarea, acesta este deja un semn al posibilității de conectare. Da, și se cunoaște, nu numai indirect, din formarea sărurilor acide ($NaHSO_3$) sau din analogii chimice, ci și direct din compușii cristalini obținuți de Delarive, Pierre, Schoenfeld, Döpping și alții. Roseb (§ 102) arată în mod direct analogia completă a unor astfel de hidrați precum CVgH2O hSO27H2O sau C128H2O sau Br2YUN2O. Legătura cu apa SO_2 are loc, ca SO_3, dar măsura afinității, forța de legare, legătura care produce, sunt foarte diferite. Relațiile sunt diferite cantitativ, dar calitativ aceleași. Astfel, clorul sau fluorul se combină cu hidrogenul pentru a forma corpuri mai puternice decât iodul. Acesta este cel mai înalt nivel, dar chiar și în această gradualitate diferențele sunt în esență cantitative, nu calitative. SO_3 cu apă sau SO_2 cu ea dau compuși de o ordine diferită, dar nu în esență, ci în cantitate, iar acești compuși diferă unul de celălalt nu prin esența forțelor care acționează, ci doar prin dimensiunea lor. Încă nu există nicio modalitate de a măsura cu exactitate aceste relații, dar nu este corect, în lipsa unor informații de acest fel, să se separe sau să izola pe cei slabi de cei

puternici în roci, specii sau genuri speciale, așa cum se face adesea, spunând că SO_3 se combină cu apa, dă un hidrat sau hidratează, un .SO_2 se dizolvă doar în apă fără a se combina cu el. Privind din acest punct de vedere, se pot observa chiar dovezi în volumele de soluții în favoarea absenței combinației SO_2 cu apa. Într-adevăr, scăzând din volumul specific H2S03200H20 = 3653 volumul tuturor apei, ale cărei elemente sunt acolo (pentru H_2O, volumul = 18,015), obținem restul = 31

volumul și scăderea din bătăi. volum H2S04200H20 \u003d 3636 volum 200H2θ, obținem 33 în rest, adică aproape același volum pentru H_2SO_4 ca și pentru SO_2. Pe de altă parte, doar particule de SO_2 și H_2O ar putea fi recunoscute într-o soluție de acid sulfuros și, în consecință, în soluția luată H2S03200H20 ar fi doar 202 particule și volumul lor mediu = -j|= 18,08 și particule de H_2SO_4 ar fi recunoscut într-o soluție de acid sulfuric și H_2O și, prin urmare, doar 201 particule, volumul mediu este atunci = 18,08. Astfel de metode mi se par deja greșite deoarece pentru o soluție de SO221H20 volumul mediu este = 18,76, iar pentru H2S0420H20 este = -^=18,92, adică.
mult mai mult, în plus, după mărimea restului sau a coeficientului, nu se poate judeca volumul substanței dizolvate și, prin urmare, nu ar trebui să se folosească ud. volume de soluții sau compuși în general pentru a găsi volumul de principii compuse. Cel mai simplu, mi se pare, este să privim lucrurile din acest punct de vedere: acidul sulfuric, atunci când este oxidat, dă acid sulfuric, iar dacă afinitatea lui pentru apă ar fi la fel de mică ca afinitatea acidului sulfuros, atunci volumul ar fi crește din oxidare, dar acidul sulfuric care apare acidul are o afinitate mai mare pentru apă și, prin urmare, produce compresie. Prin urmare, volumul de $H_2SO_4mH_2O$ este mai mic decât volumul de $H_2SO_3mH_2O$. La fel cu HJ sau HJO_3 în raport cu HJO_4, dar diferit pentru H_3PO_3 și H_3PO_4 sau HC1 și HC1O3, deoarece aici cea mai mare stare de oxidare nu are o afinitate mult mai mare pentru apă decât substanța mai puțin oxidată. Formarea soluțiilor din anhidridă lichidă poate servi și ca ghid. Conform definiției lui E. N. Andreev, SO_2 în formă lichidă la 15 ° are sp. greutate 1.391, deci, bate. volum \u003d 46,0 201H20 ocupă un volum de 3621, suma \u003d 3667, iar volumul soluției este 3653, adică. există o compresie egală cu 14 volume. Potrivit lui Weber greutatea SO_3 lichid = 1,940, deci sp. volum = 41,2. Adunând cu volumul de 201H2O, avem un total de 3662, iar volumul soluției este 3636, compresie = 26, adică aproape de două ori mai mult decât pentru SO_2. Și, prin urmare, aici, cu cât este mai puțină afinitate cu apa, cu atât mai puțină compresie.

Oud. greutatea hidrogenului sinergic lichid, conform Gay-Lussac, 7° = 0,7058, la 16° = 0,6969, deci, 15° = 0,6979, și deci sp. volumul 15° = 38,7, iar Vertelo (S. g., 76, 741, 1873) dă sp. volumul 34.6/PI8.1, ceea ce indică o foarte uşoară contracţie în timpul dizolvării. Același fenomen este reprezentat de acidul cromic. Soluția sa saturată, conform definițiilor lui Tsettnov, pe care le vom da după aceasta, conține 62,23% J3rO3 și la 17,5° are o densitate de 1,7023, iar anhidrida cromică 2,788. Compoziția soluției este deci CrO_3 3,38H_2O și volumul său specific = 94,4, iar suma volumelor specifice de apă și CrO_3 = 60,94-35,4 = 96,3, prin urmare, la „dizolvare, compresie = 2,0 volum.

Și se știe că HCN și CrO3 nu dau hidrați permanenți și sunt ușor izolate sub formă anhidră din soluții.
Din analogii acidului sulfuros, pentru H_2SeO_3 selenios de la -20 ° 1, este cunoscută definiția lui Ostwald (J. pr. Ch., 18, 328, 1878): \
u003d
= 0,955932, <¿ = 1,04610 la un conținut de 6,45°/0 H_2SeO_3 (Se = 79) sau 5,65 SeO_2. Dacă luăm extensia la fel ca pentru o soluție de bătăi egale. greutatea acidului sulfuric, m-^ = 1,0457. O soluție echivalentă de acid sulfuros cu compoziția SO2_|“ YuZH2O, sau 3,33% SO_2, are sp. greutate - = 1,0158, adică mult mai puțin, iar volumul specific al soluției de seleniu = 1877, soluție de sulf = 1888.
§ 109. Pentru acidul cromic, sau mai corect pentru anhidrida lui, o serie de definiţii sunt date de Zettnov (Pogg. Ann., 143, 1871):

%0r03	dt15° 8 4°°/0CrO8dt15°
62.23	1.7023017.5°1700931.831.2026420.1°—
37,80	1,3441422,0°13447—1,2026920,9°—
—	1.3448019.2°—19.331.1569019.0°11571
32,59	1,223849,7°1219412,341,095719,5°10957
—	1.2210015.2°—8.791.069414.2°10673
—	1,2191418,6°——1,067918,0°—
—	1.2094035.0°—*8.251.060616.2°10591
31,83	1,2071412,0° '12041—1,060017,0°—

1 Observațiile corespunzătoare nu sunt cunoscute.

Judecând după moire, cred că Tsvetnov a determinat capacitatea picnometrului său la 17,5° cu greutatea apei de încorporare și apoi a împărțit greutățile observate ale soluțiilor la numărul obținut pentru apă, care a dat densitatea acesteia d. Dacă este așa (de care, totuși, nu sunt convins), atunci d la alte temperaturi decât 17,5 ° ar trebui în primul rând corectat pentru expansiunea sticlei. Apoi d se corectează pentru greutatea în vid și pentru relația cu apa la cea mai mare densitate. Pentru a găsi ud. greutăți la 15°, am luat din definițiile numerelor de culoare pentru 32,59%, unde există date pentru mai multe temperaturi și, deoarece s-a dovedit a fi aproape de derivatul pt.
« /ds
soluție de acid clorhidric cu conținut egal (și anume = - 6,0), apoi m-am ghidat după numerele pentru soluțiile de acid clorhidric. Deci se obține s, datele din ultima coloană a tabelului precedent. Aceste numere sunt lipsite de armonie1 (sau prezintă caracteristici excelente ale soluțiilor de CrO3); bătăile sunt deosebit de îndoielnice. ponderi pentru 31,8 și 32,5%. Dacă sunt aruncate, atunci putem accepta parabola $ = 9992-|-70.7p-|"0.63p2, dar fără nicio încredere în gradul de acuratețe. , decât cu o creștere a SO3, dar cu un conținut ridicat, o creștere a ds
merge mai repede. Aproximativ 0% j^=71, iar la 50% =134. La un conținut de 8,25% SOS sau 10,1% H_2SO_4 s = 10686, iar conform lui Zettnov 15°
l
la un conținut de 8,25% CrO3 s -^3 = 10596. Dacă luăm soluții echivalente, atunci acidul cromic dă soluții mai dense decât acidul sulfuric. Astfel, o soluție din compoziția H2CrO4200H20 sau CrO34~201H2O (2,70% CrO3) are sp. greutatea -|õ = 1,0187, iar o soluție

de H_2SO_4 4" $200H_2O$ 1,0172. Oud. volumul primului = 3632, al doilea 3636,
1 Din acest motiv, este foarte de dorit să repet aceste definiții, ceea ce voi încerca să fac atunci când este posibil.
2 batai sunt calculate pe el. ponderile indicate pe pagina următoare.

adică, o soluție echivalentă, slabă de CrO_3 are un volum mai mic și sp. greutatea este mai mare decât cea a sulfatului.
Astfel, deși nu există o certitudine în cifre, se poate crede că pentru soluții slabe la procente egale, CrO_3 dă soluții mai ușoare decât SO_3, dar cu un conținut egal echivalent de sp. greutatea soluției de acid cromic este mai mare decât cea a soluției de sulfat. Acesta este un fenomen foarte instructiv și adesea repetat, al cărui sens devine evident dacă luăm în considerare influența afinității apei pentru o substanță dizolvată în apă și densitatea acesteia pe sp. greutatea soluției. Dar, totuși, numerele disponibile pentru acidul cromic nu sunt bine verificate, astfel încât s-ar putea, pe baza acestora, să mergem mai departe în dezvoltarea acestor considerații.
Pentru acidul metatungstic a dat numere Scheibler (J. pr. Ch., S3, 311, 1861):
o/0W03= 43,75 27,6112,682,79
17 5° d 17.5°-1 6343 1.32741.12751.0257
15° s -^= 16343 132711127510251
Pentru trecerea la 15°, g > ds s-a considerat a fi -r; soluții de acid sulfuric
acelasi ud. greutăți (§ 103). Mi se pare foarte riscant să derivăm o relație parabolică dintr-o cantitate atât de mică de date ca pentru WO_3, mai ales că o parabolă, evident,
Nu mă pot mulțumi și doar interpolez datele:

P	CrO3'WO3P	CrO3WO3
0	15° s 4°= 0,99920,99923015° s 4^= 1,2681,366	
5	1.0361.04735	1.3241.458
10	1.0761.09840	1.3831.555
15	1.1191.15345	1.4451.581
20	1.1661.21450	1.510
25	1.2151.28555	1.579

Aceste cifre arată că în soluțiile apoase există o preponderență constantă a densității acidului metatungstic față de

crom, iar dacă comparăm soluții echivalente, atunci avantajul va fi foarte mare. Deci, pentru WO3-|-201H2O (=6.03°/o).s = 1.099, și am văzut că pentru o soluție echivalentă de CrO_3 5 = 1.019, pentru SO_3 = 1.017, având în vedere greutățile atomice S = 32, Cr = 52, W = 184. Volume specifice ale acestor soluții: WO_3 = 3503, CrO_3 = 3632, SO_3 = 3636. Densitatea mare a wolframului însuși și a tuturor compușilor săi a afectat densitatea mare a soluției și volumul specific mic al acesteia. Nu se poate crede că starea izomeră în care se află acidul metatungstic, care diferă de starea acizilor cromic și sulfuric, ar afecta semnificativ densitatea soluției, deoarece formele izomerice ale

substanțelor au în general densități foarte apropiate, așa cum vom vedea. vezi în substanțele organice.
Dintre acizii minerali, amintim și acidul boric H_8BO_3, pentru soluția căruia Favre și Walson (S. g., 77, 577, 1873) au dat o densitate la 20,2 ° = 1,0106 cu un conținut de 12,4 g de hidrat la 100 [g] de apă, p = Și .3°/o, dacă nu mă înșel în felul în care autorii au exprimat concentrarea. Acest ud. greutatea este atât de mică încât poate fi explicată doar prin densitatea scăzută a acidului boric în sine (= 1,493, așa cum este definit de aceiași autori). ud mic. greutatea soluției la o greutate atomică mică de bor și la o solubilitate destul de semnificativă a acidului boric indică faptul că un studiu detaliat al densităților soluțiilor acestei substanțe va fi de interes considerabil.
§ 110. Soluțiile apoase de acid carbonic prezintă un interes deosebit, nu numai pentru că joacă un rol special în natură și tehnologie, ci și pentru că, deși este similar în multe privințe cu acidul sulfuros, dioxidul de carbon este comparativ mai puțin solubil, servește ca un limpede. trecerea la gaze slab solubile, [¡cum ar fi aerul, hidrogenul etc., și are proprietăți acide foarte slabe. Capacitatea CO_2 de a forma un anumit compus cu apa, care există doar în limitele temperaturilor scăzute și presiunilor ridicate indicate de Wroblewski, arată că, în ciuda faptului că anhidrida lichidă este nemiscibilă cu apa, există astfel de

aceeași tendință pentru CO_2, ca și pentru SO_2 sau SO_3, de a da compuși g cu apa, ai căror produse de disociere, conform ideii pe care am dezvoltat-o, sunt soluții obișnuite de acid carbonic.
Se știe că la temperatura obișnuită 1 volum de apă se dizolvă aproximativ un volum egal de CO_2 și se presupune că o astfel de soluție are o densitate de 1,0018. Potrivit lui Bunsen (Gasometrische Methoden, 1857, p. 162), un volum de apă la t° absoarbe 1,7967 - 0 07761 £ - | - 0 0016424 £2 volume de CO_2 măsurate la 0° și 760 mm presiune, iar din 1 l CO_2 în aceste condiții cântărește 1,976 g, apoi 1 l de apă t° absoarbe la saturație 3,549 - 0,1533¿¿-¿-0*00324í2 g CO_2. Prin urmare, la 15°, 1 litru de apă absoarbe 1,0406 litri, sau 2,056 g de CO_2, sau 0,206% din greutate. Dacă la o astfel de soluție, cele de mai sus (1.0018) și adesea citate (de exemplu, Gmelin-Kraut, Handbuch, Z, nr. greutatea apei (10.000) cu 1% sau = 87,3, adică mai mult decât multe creșteri îndeplinite până acum. greutate per 1% solut. Doar din acest motiv, studiul subiectului merită toată atenția și indicația general acceptată este verificarea prin măsurători exacte.
Astfel de observații se găsesc în studiul lui Mfkenzie și Ni-kolka (Wied. App., 3, 134,. 1878). Autorii au determinat modul în care V cubul. cm.volumul litrului de apă crește atunci când este saturat cu dioxid de carbon la diferite temperaturi. Sunt date două serii de observații, iar rezultatul mediu este următorul:
í= 6° 8°12°14°16°18°22°
G? = 1,70 1.611.431.371.351.281.21 cu. cm.
În consecință, la 15° 10.000 cu. cm de apă dau 1001,36 metri cubi. vezi soluție saturată. Și întrucât, potrivit lui Bunsen, pentru a satura un litru de apă la 15° este nevoie de 2056 g de CO_2, atunci 999,16 (greutatea unui litru de apă la 15°) ¿-2,056 sau 1001,216 g de soluție ocupă un volum de 1001,36 cubi metri. vezi Prin urmare ud. greutatea

unei soluții care conține 0,2056% CO_2 la $ = 0,999867 sau densitatea soluției conform

15°
raportat la apa la 15°, 1,00071, nu 1,00180.

Prin urmare, în realitate, densitatea soluției de CO_2 este mai mică-ds mai jos decât cel care este adesea citat și -¡^ este și mai puțin mai înalt decât cel ruinat.

Observațiile lui Mackenzie și Nichols fac astfel posibilă recunoașterea oud-ului. greutatea soluțiilor care conțin de la 0,17 la 0,27°/o CO_2 la o temperatură de 6 până la 22°. Expansiunea soluțiilor de CO_2 este necunoscută, dar deoarece soluțiile sunt slabe, iar soluțiile slabe se extind în toate cazurile cunoscute doar cu mult mai mult decât apa, până la sp. greutate mai mult decât apa, atunci avem tot dreptul să acceptăm și aici este regula. În ceea ce privește creșterea expansiunii împotriva apei, am văzut mai sus că soluțiile slabe de acizi clorhidric (§ 98) și acizi azotic (§ 103) își schimbă sp. greutatea cu temperatura este aproape aceeași cu soluțiile de acid sulfuric la bătăi egale. greutate și, prin urmare, putem presupune că și aici, o schimbare a bătăilor. greutatea este aceeași cu temperatura. Pentru calcul, să luăm apă și cea mai slabă soluție cunoscută de acid sulfuric (§ 34):

t = : 0°6°12°15°18°24°
Apa ț0-s = : 9998.79999.79995.49991.69986.59973.9
$H_2SO_4 + 400H_2O$ = 10100.110096.110088.610083.310077.310062.7

Să luăm pentru transferul greutăților la 15 °, acele soluții de CO_2 schimba ritmul lor. greutate ca soluții de acid sulfuric de aceeași greutate specifică. Deci, dacă este dat la 6 ° bătăi. greutate 10010 * 2, apoi la 15 ° va fi mai mică de 8,6 sau = 10001,6, deoarece pentru tranziția de la bătăi. greutate 9999,7 (la 6°) la sp. greutatea la 15 ° ar trebui să scadă 8,1, iar la bătăi. greutate 10096,1-12,8.

Din formula derivată de Bunsen, constatăm că atunci când
/ = 6° 8°12°14°16°18°22°
zses CO_2, urmând să sature un litru de apă:
2,75 2,56 2,18 2,04 1,94 1,84 1,75 g

Și greutatea unui litru de apă la aceste temperaturi (§ 12):
999.97 999.91999.54999.29999.00998.65997.85
Prin urmare, compoziția procentuală a soluțiilor:
P= 0.2740.2550.2170.2040.1940.1840.175%, CO_2
Greutatea soluțiilor va fi:
P = 1002,721002,471001,721001,331000,941000,49999,60 g
Și volumul soluțiilor conform lui Mөkөnzi și Nichols:

v= 1001.701001.611001.431001.371001.351001.281001.21 cu. cm
În consecință, la £°/40 bătăi. greutate =: P\V\
g° s = 10010.210008.610002.99999.69995.99992.19983.9
Pentru a obține ud. greutate la 15°/4°, introducem, judecând după soluțiile de acid sulfuric, următoarele corecții:
—8,6 —7,1—4,0-1,5+1,6+5,2+13,2
Cu aceste modificări, obținem ud. greutate la 15°/4°:
s= 10001,6 10001,5 9998,9 9998,1 9997,5 9997,3 9987,1

Daca acum scadem de aici ud. greutatea apei 9991,6 și împărțim restul la p, obținem:
36.5 38.832.231.930.430.931.4
R
Deoarece corecția este îndoielnică, mi se pare destul de corect să accept - = 27 (1 p), adică să accept: 5 = 9991,6
4-27r-]-27r2. „De exemplu, la 0.204 ^ / o, se calculează s \u003d 9998,2, în loc de 9998,1. Desigur, din cauza îngustării limitelor, nu există nicio certitudine în corectitudinea [calculului obținut și este chiar mai ușor de acceptat 5 \u003d 9991.6 ψ 36r pentru toate soluțiile. Eroarea acelei și a celeilalte ipoteze pentru o exprimare strictă a totalității datelor depinde, după toate probabilitățile, de două

rang. În primul rând, din faptul că corecția introdusă pentru a reduce la 15 ° este mică, și în al doilea rând, din faptul că la 15 ° și nu poate fi sub. presiune obișnuită există pentru acele soluții care au fost saturate la temperaturi mai scăzute, în timp ce la presiune ridicată, va lua parte compresibilitatea, care este necunoscută. Pentru. teste de validitate a primei presupuneri, am determinat prin bătăi. greutate la densitate la
= 60 8012014016oigo 22°
¿-^■ = 1.00105 I.OO095'1.000751.000671.000591.000561.00054
Aceste date însă, ca și cele anterioare, nu sunt exprimate în funcție de p cu suficientă satisfacție. nici o linie dreaptă, nici o parabolă. În consecință, motivul pentru aceasta trebuie căutat fie în a doua dintre împrejurările menționate mai sus, fie în acuratețea incompletă a observațiilor. Dacă este permis, atunci este posibil să exprimați bătăi de 15 °. greutate în linie dreaptă
$ = 9991,6 —|— 36r.
Dă diferențe doar în sute de mii de bătăi. greutate. Admițând o astfel de expresie, avem în fața noastră următorul set de consecințe cu privire la cele mai slabe soluții de substanțe care trec în stare de vapori:
1. Densitatea soluțiilor de CO_2 crește la un conținut scăzut, ds dioxid de carbon, astfel încât \u003d 36 dacă densitatea apei la 4 ° \u003d 10.000.
Aceasta înseamnă că pentru concentrații scăzute
soluție de CO_2 în apă*
poate fi reprezentat ca o penetrare sau amestec mecanic de apă și CO_2 și densitatea acestuia atunci = 13 600. Prin definiție, E. N. Andreeva, la 15 ° sp. greutatea CO_2 lichid = 8635, iar dacă introducem o corecție pentru presiune, atunci și mai puțin. Prin urmare, în timpul dizolvării, când apar soluții slabe,
contracție enormă, care se observă și în multe alte cazuri (de exemplu, §§ 27, 55), pentru multe corpuri solide și lichide

și prin urmare soluțiile de gaze nu diferă semnificativ de alte soluții.
2. Pentru soluțiile de SO_2, conform observației lui Gilles și Scherer, fiecare procent de SO_2 crește sp. greutate aproximativ 50 dacă H_2O 4° = 10000, ds

adică ^-=50. Numărul este aproape același număr de ori mai mare decât 36 sau "ds
pentru CO_2, care este greutatea sau densitatea parțială în starea de vapori a SO_2 mai mare decât CO_2 · |§= 1-39 și || (greutăți parțiale ale SO_2 și CO_2) = 1,45. Prin urmare, se poate crede că în soluțiile slabe există o simplitate a relațiilor între greutățile parțiale ale substanțelor dizolvate și derivate sau incremente ale sp. greutate. Cel puțin pentru analogi apropiați.

3. Dacă comparăm soluțiile echivalente de R2OznH2O pentru CO_2 și SO_2, atunci obținem un avantaj puternic în densitate pentru SO_2. De exemplu, S02 + 1000H20 (=0,35%) 5=1,0009, și CO2 + 1000H20 {=24%) 5=1,0000, dacă H_2O = 9991,6 și, prin urmare, sp. volumele sunt 18048 și 18044. Scăzând volumul de apă 18015, obținem volumul pentru soluția de SO_2 = 33, pentru CO_2 = 29. Aceste volume sunt apropiate, dar nu la fel. Și fără noi definiții speciale și deosebit de precise, este imposibil de spus dacă analogii sau reziduurile unor volume specifice vor fi sau nu echivalați în soluții slabe.

§ 111. Material important pentru probleme de acest fel a fost furnizat de studiile lui Knut Ongström (Wied. Ann., 15, 297, 1882), care a măsurat creșterea volumului apei prin absorbția unor cantități mici de gaze, printre pe care a investigat și dioxidul de carbon. Ongström nu a ajuns la saturație departe, așa că starea de constanță a temperaturii a putut fi observată pentru el. Ea era tot timpul = 0°. Volumul gazului a fost, de asemenea, măsurat la 0° și o presiune de 760 mm. Cubul a fost folosit ca măsură de volum. milimetri. Apa era conținută în două vase, primul cu o capacitate de 43, iar al doilea cu 48,9 metri cubi. cm sau g\ \u003d 43.000 de volume (mm cubi), v2 \u003d 48.900 de volume. Pentru claritate, oferim un experiment cu primul vas și aer:

Volume de gaz în soluție	101.5	101.7101.6145.5147.7			
Creșterea volumului de apă	0,154	0,154 0,1350,2310,212			

Adunând toate volumele absorbite succesiv, obținem că 598,6 volume de aer, dizolvate în 43.000 de volume de apă, și-au crescut volumul cu 0,886 volume. Prin urmare, 1 volum de gaz, calculat de Ongström, dă Δ = 0,00148 volume în soluție. Este foarte important de reținut că abordarea stării saturate în gaze precum aerul aproape că nu schimbă valoarea Δ. Deci, în exemplul de mai sus, 43.000 de volume de apă au dizolvat 598 de volume la 0°, iar saturația (factor = 0,0247) necesită 1062 de volume de gaz, prin urmare, procentul de saturație = 56,3. Când procentul de saturație a atins 84°/0 în experiment, Δ a rămas totuși 0,0014. Acum dăm rezultatul determinărilor lui Ongström pentru gaze individuale, luând media totală pentru fiecare și cel mai mare conținut în soluție:

Hidrogenul I
Volum gaz 701,6
Volumul specific de apă 0,731% saturație 84
Δ = 0,00104
Azot I CO I Oxigen II
347,6 660,1577,2
0,499 0,9600,670
39 5329
0,00144 0,001260,00116

Apropierea Δ pentru diferite gaze (și pentru aer) este de cel mai mare interes pentru cercetarea lui Ongström. Această apropiere arată că

volume egale de gaze, dizolvate în apă, își măresc volumul aproape în același mod, adică diferența dintre volumele de soluție și apă este aproape aceeași pentru cantități parțiale de substanțe dizolvate, deoarece volume egale de gaze conțin același număr de particule. Cu alte cuvinte, asta
înseamnă că densitatea soluțiilor sau creșterea acesteia în timpul dizolvării gazelor, adică la un procent mic, este clar și
depinde relativ simplu de greutatea parțială a gazului dizolvat. Vom calcula ritmul. greutăți și volume specifice atunci când luăm în considerare soluțiile de CO_2, pe care Ongström le-a studiat și el.
Pentru 56 D I. Mendeleev

Măsurătorile au fost efectuate în vasul II. Prin urmare, volumul apei = 48.900 metri cubi. mm, iar greutatea sa este de 48,8936 g. Mai întâi au fost absorbiți 992,3 metri cubi. mm, iar profitul volumului de apă a fost de 1,215 metri cubi. mm, Δ = 0,00123. Apoi s-au absorbit 390,0 mm cubi de CO_2, volumul de apă a crescut cu încă 0,585, deci în total Δ = 0,00130, iar saturația a fost departe de a fi atinsă. Nu au fost făcute observații în timpul absorbției ulterioare.
În primul rând, comparăm aceste observații pentru o soluție nesaturată cu datele lui Mekenzie și Nichols pentru o soluție saturată. Au observații la 2° (2.144 volume) în primul rând, dar vom lua doar acele medii date începând de la 6° în paragraful anterior. Exprimând parabolic pentru 6, 8, 12 și 14° incrementul v al volumului de apă la £°, obținem cu 2,04 volume (cu 2,3 volume, judecând după o singură observație la 2°). Potrivit lui Bunsen, 1000 de volume de apă la 0° absorb 1791 de volume de CO_2 pentru a se satura. Prin urmare, raportul indicat mai sus prin Δ = |^ = 0,00114. Acest număr este mai mic decât cel al lui Ongström, ceea ce indică probabil o scădere a Δ pe măsură ce se apropie de saturație, dar totuși rezultatele sunt cât se poate de apropiate pe cât se poate avea încredere în primele date ale unor astfel de definiții și dacă în loc de 2,04 luăm 2,3 volume în definițiile lui Mekenzie și Nichols, după cum rezultă dintr-o singură observație la 2°, atunci apropierea rezultatelor cu datele lui Ongström va crește și mai mult. Această comparație arată că definițiile omului de știință suedez pot fi tratate cu deplină încredere, desigur, nu mai mult decât până la limita de + 0,0001 în Δ. În limita acestei acuratețe, Δ poate fi luat constant cu o modificare a cantității de gaz dizolvat.
Dacă pentru CO_2 luăm Δ = 0,0012 + 0,0001, atunci aceasta înseamnă că volumul de apă r, dizolvând n volume de CO_2, crește cu n (0,0012 + 0,0001), dacă procentul în greutate de CO_2 din soluție nu depășește 0,2% . Deoarece 1 litru de CO_2 la 0° și 760 mm cântărește 0,001976 kg, apoi v litri de apă, având absorbit n "0,001976 g de CO_2,

va da un volum r>η (0,0012 + 0,0001) l și, prin urmare, bate. creșterea greutății » „ V* 0,99987 + η 0,001976 m'
hoț va = + n. 0,0012 ± η · 0,0001 · Deoarece greutatea și volumul corespunzătoare CO_2 sunt foarte mici în comparație cu greutatea și volumul apei și există o eroare de + 0,0001/1, atunci putem accepta pe bună dreptate sp. greutate (inclusiv apa 4°'-10.000)
$Ş = 9998,7 + (7,7 ± 1) £ = 9998,7 + 38,9r + 5,05r.

Substituția -y prin p · 5,05 a fost făcută conform următoarelor considerații. Dacă soluția conține n l CO_2 gaz 4" l apă, atunci greutatea CO_2 = n-1,976 g, iar greutatea soluției = v 999,87 4' η 1,976 g, prin urmare, în 100 părți din soluție, conținutul de CO_2 va fi exprimat ca /? - -ψ7^ 6 i g7g sau cu o aproximare suficientă: p = -^- 0,198. Și de aici rezultă că =p-5.05. Prin urmare, 0°
bate greutatea soluțiilor de CO_2 slabe (până la 0,2°/o) la = 9998,7 -|- 44r până la 9998,7 C-34r, judecând după Ongström. Această concluzie este foarte apropiată de cea pe care am făcut-o în paragraful anterior și, prin urmare, putem accepta că la ¿°, când ud. greutatea apei \u003d $ b sp. greutatea unei soluții care conține p procente de CO_2,
s = S/ + 37,5p(+ 5p),
iar dacă conținutul de CO_2 este exprimat în volume de gaz w pe volum de apă, atunci s \u003d s¿ 4 "7Aw. Prin urmare, dacă 1 volum de apă absoarbe 1 volum de CO_2, atunci se va obține o soluție a cărei densitate va fi de la 1,00064 la 1,00084, și nu 1,0018, așa cum a fost citat pe baza observațiilor anterioare.
De asemenea, rezultă că concluziile de la sfârșitul secțiunii precedente sunt confirmate de observațiile lui Ongström. Tot ceea ce am aplicat observațiilor asupra soluțiilor de CO_2 este în mod evident aplicabil și soluțiilor altor gaze și, prin urmare, datorită erorii inevitabile existente ònpe-56*

diviziuni, la concentrații atât de mici, nu contează dacă volumele sau bătăile. greutate, vom investiga, în egală măsură, creșterea volumului sau bătăilor. greutatea poate fi considerată proporțională cu cantitatea sau procentul de dizolvat. Cu conținut semnificativ de substanță dizolvată, desigur, pentru bătăi. greutăți va exista o dependență clar diferită față de anumite volume, pentru raport masele sunt una, pentru procente alta, dar la concentratii mici, din cauza erorilor inevitabile in definitii, nu va fi nicio diferenta, va aparea simplitatea relatiilor de acelasi fel.
- Consider că nu este inutil să atrag aici atenția asupra faptului că atunci când gazele discutate mai sus sunt dizolvate, chiar și CO_2, chiar până la saturație, volumul în care se încadrează și sunt distribuite uniform este poate puțin mai mic și, de obicei, mult mai mult decât volumul pe care gazul l-a ocupat iniţial. Astfel, 700 de volume de hidrogen din experimentul lui Ongström au fost distribuite după dizolvare în 43.000-< volume de apă. Ceea ce sa întâmplat nu a fost convergența particulelor de hidrogen, ci expansiunea de 60 de ori. Particulele de apă se depărtează și dacă volumul soluției este mai mare decât volumul apei. Dar, pe de altă parte, suma volumelor, prezentând gazele în formă lichefiată, după ce distribuția a devenit Mai mică decât a fost înainte, deci; apare compresia. Este bine să fii atent la volume, ca la tot ceea ce este vizual, dar trebuie privit din toate părțile.
§ 112. Întrucât apa se găseşte şi se foloseşte foarte des în practica de laborator; care conțin aer în soluție și
Dacă există îndoieli cu privire la densitatea sa, atunci consider că este util să mă opresc asupra cărnii sale în raport cu apa de aceeași temperatură, dar lipsită de aer. Dacă pentru aer ia Δ = 0,00148, atunci n volumele sale, dizolvate în v volume de apă, vor crește acest volum cu n · 0,00148 volume. Greutatea a 1 volum de aer care se dizolvă în

apă este determinată1 de compoziția acestuia și = 0,00132, dacă sp. greutate
apă \u003d 1. Prin urmare, densitatea soluției va fi
v + p. 0,00132 νψη 0,00148
1 Considerând banda 1 de volum de aer atmosferic = 0,00129, densitatea vo = ₽ 14,4 oxigen ±= 16, azot 14, hidrogen = 1

care dă cu suficientă precizie d = l - 0,00016-^-. De obicei, nu există mai mult de 2 volume de aer în 100 de volume de apă, astfel încât = 0,02, prin urmare, pentru soluția d = 0,999997, iar această densitate nu diferă de unitatea pe cele mai bune scale de laborator. Se presupune adesea că apa care conține aer are o sp mai mare. greutate decât fără ea. Judecând după definițiile lui Ongström, ar trebui trasă concluzia opusă, iar diferența de densitate ar trebui considerată neglijabilă. Explorarea ritmului. greutatea alcoolului anhidru, am constatat (Combinarea alcoolului cu apa, 1865, p. 69 [p. 131 prezent, ed.]) că densitatea crește din dizolvarea aerului și am crezut că aceeași creștere a densității corespunde cu apă. Acum trebuie să gândim altfel în raport cu apa, deși în raport cu alcoolul anhidru, determinările directe convin de o creștere a densității. Pentru a înțelege motivul diferenței, să acordăm atenție faptului că, în experimentul lui Ongström, pentru 1 litru de aer absorbit, a cărui greutate este de 1,32 g, volumul a crescut cu 0,00148 litri sau 1,48 metri cubi. vezi Prin urmare, aerul lichefiat în soluție are o densitate de - O.oU. Această densitate este mai mică decât apa, dar mai mult decât anhidra 20 ° alcool (0,789 la -^·, ca în definițiile mele, 1. s.) care explică creșterea densității alcoolului anhidru și scăderea densității apei prin dizolvarea aerului. De asemenea, se știe că aerul lichefiat prin răcire și presiune este mai ușor decât apa. Dacă se repetă calculul anterior al lui Ongström pentru oxigen, rezultă că acesta crește densitatea apei 1-23^, în timp ce azotul Q^ = 0,87^ și mai ales hidrogenul ^θ * θθθ5 = 0,085^ - scad, iar acestea sunt mai ușoare decât apa. în formă lichefiată.
Boblovo, 1887, iunie.

Capitolul VII

SOLUȚII DE SĂRURI HALOODURĂ

§ 113 Clorura de litiu Capacul după acid clorhidric are cea mai mică greutate parțială = 42,5. Soluțiile sale au fost investigate de Kremers. Mai întâi (Pogg. Ann., 99, 444, 1856) el a definit:
c= 5,04   10,3818,3927,0943,5160,2674,0
19.5° 19 5° -1*0278   1.05411.08961.12471.18321.23621.2801
Ultimul număr   este luat din lucrarea lui ulterioară (Pogg* Ann., 114, 41, 1861), unde determină că soluțiile inițiale au conținut un amestec de Li2CO3, dar într-o cantitate de aproximativ LiCl,
care nu ar trebui să afecteze mai mult de zece miimi de bătaie^

greutate. Din aceste   date obținem:
p= 4,70   9,4015,5422,1030,3137,6042,64%
s   =10261105241087811229118131234212780
Pe baza acestor date corectate au fost obținute două parabole preliminare pentru a afla ritmul. greutăți pentru acele concentrații pentru care Kremere (Pogg. Ann., 100, 394, 1857) a determinat expansiunea, dar nu a dat bătăi. greutăți:

de la 0°40°60°80°100°s 4°
4,4 V = 0,997391,006141,014791,025601,038561,0231
9.0 6716111423241835961.0464
13.5 6305991366229133751.0671
19.8 6015841295213630981.0929
24,0 5885751259205329681.1079
55,8 —5851197 1186325831,2214
74,0 49161412351189925821,2780
Pentru primele 6 concentrații bate. greutățile se găsesc prin interpolare, iar pentru a 7-a concentrație și bătăi. greutatea dată de însuși Kremers. Deoarece Kremere a luat volumul la 49,5° = 1, găsim ritmul. greutăți și procente conform datelor sale, *dar în loc de bătăi. greutate la 19,5 ° acum dăm bătăi. greutate la 20 °, găsindu-l din bătăi. greutatea 19,5° din tabelul precedent.
P t = 0°20°40°60°80°100°
4,21 s^=1025810230101691008299769851
8,25 104991046310400103171021710101
11,90 107111067010607105271043010322
16,53 109731092810866107901070010601
19.27 111251107811016109411085610760
35,82 —1221212144120701199111907
35.02 1221412150 —
42,69 1277812702126371254212458
Aceste bătăi ponderile satisfac egalitățile:
p = 4,21 St = 10263 - 1,55r - 0,025r2 "o - "15 = 29"15 - "30 = ^θ
8,25 10499 - 1,40 g - 0,026 g22738
11,90 10711 -1,67g - 0,0226g23040
16,53 10973 - 1,91 g - 0,0185g23341
19,27 11125 -2,06g -0,0162g23542
35,82 12276 - 3,06 g - 0,0062g24750
42,64 12850 - 3,55 g - 0,0037g25456
1 Aceste numere, fără nicio îndoială, sunt fie o tipărire greșită, fie observații incorecte. La derivarea parabolelor, acestea nu sunt luate în considerare.

Dacă comparăm aceste cifre cu datele pentru acidul sulfuric, chiar și pentru NaCl, vom vedea că aici la aceeași sp. extinderea scărilor este mult mai mică. Deci, la $0=1,28 pentru H2SO4, valoarea lui $o-$15=112, aici 54. Pentru $0=1,1 în soluții NaCl %-$15 = 56, pentru LiCl = 34. În consecință, expansiunea de aici are un efect mai mic asupra sp. greutate decât în toate soluțiile considerate anterior. La un conținut scăzut de LiCl, acesta crește mai întâi, apoi, aparent, scade, atingând o valoare minimă de aproximativ 8°/0, iar apoi crește foarte lent. Dar în observațiile lui Kremers referitoare la LiCl sunt vizibile nereguli, ceea ce celelalte observații ale lui nu le reprezintă și, prin urmare, ne limităm la o concluzie referitoare la procente întregi. Pentru $0 - $15 și $16 - $30 15° sunt preluate datele tocmai date, iar pentru ud. greutate la
19 5° găsit mai întâi, după Kremers, greutate specifică la ; acestea sunt apoi traduse la 15° pe baza datelor de extindere:
80"8158lft—83015° 8 4°. • o—815 81b—8E015° 8 4°

5%   28391029825%3944
10   28381056930434711805
15   32401086035475012181
20   35421112740515312583
Gerlach (Spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlosungen, 1859, p. 10) a determinat densitățile d:
p=0   10203040% LIGI
15°
d J^õ = 1,0000   1,05801,11721,18191,2557
15°
8   = 99921057111631180912546
Pentru 20°/o diferența față de Kremers este destul de semnificativă, dar pentru 30°/o se obțin numere aproape identice. Gerlach a făcut următoarele (1. p. p. 95) observații despre expansiune, numărând volumul la 0°=1:

5%10%   15%20%
32°   1.00691.0067•30°1.007151.0072
49   1.012651.0128552.51.014751.0147
70.5 1.02351.02255811.02721.02535
71   1.025751.022881.51.02741.02555
99   1.04061.0373599.61.03601.03335
25%30%   35%40% Capac
36,2°   1,00931,009019,4°1,00561,0055
42.5 1.010151.0114241.81.01211.01235
53.5 1.01461.0147801.02501.0247
62   1.01741.01775831.025951.0254
67.5 1.01941.019599.81.03151.03105
100   1.03111.0305
Aceste date arată, ca și cele anterioare, că soluțiile puternice se extind mai puțin decât soluțiile slabe, deși aici, ca și la Kremers, se observă nereguli în expansiune, care sunt netezite de parabole. Pentru interpolare se iau, apoi se găsesc bătăi. greutate la 0° și astfel se obține:
15°
Deci—81b816—S30'“F
5% ^=10307 -   1,41 g - 0,0263g2273910280
10   10603 -1,82g - 0,0201g2324110571
15   10901 -2,26g - 0,0154g2374510864
20   11204 -2,49g -0,0113g2414411163
25   11519 -2,38g - 0,0108g2384311481
30   11854 -2,93g - 0,0057g2454811809
35   12220 -3,40g - 0,0034g2515412169
40   12601 -3,73g - 0,0016g2555812546
Deoarece pentru $0 - s   15 ŞI $15$30 datele lui Kremers şi Gerlach
sunt destul   de diferite, atunci extragem rezultatul mediu:

p \u003d 510152025 până la 3540%
5o-si5 = 2830353839444953
s15 s30 - 3940434344475255
ds U 150 = „2 2 --2.3 -2.6 -2.7-2.8 -3.0 -3.4-3.6

STUDIUL SOLUȚIILOR APOSE DUPĂ GREUTATE SPECIFĂ
F. Kohlrausch și Grotrian (Pogg. Ann., 154, 215, 1875), și apoi Kohlrausch singur (Wied. Ann., 6, nr. 1 și 2, 1879):
p = 2,5   4,959,95203040% LiCl
í° s -50= 1.0132   1.02741.05551.1151.1811.256
í= 18,3°   16,3°20,1°17,4°18,0°15,5°
Aducând la 15° și   interpolând,   obținem:
P = 2,5   510203040%
15° s -jo = 1.0139   1*02801.05701.11571.18191.2562
Bender (§ 6) a exprimat   compoziția în termeni de număr de grame
particule
15°
într-un litru q (§ 14) şi bate. greutatea dată la Procent * LiCl
calculat prin expresia p - q9
4.25
s
5
1.1110
4
2
Aceste numere la
1,0464
1,0902
s
/= 1
15°
s 43- = 1,0253
p = 4,15   8,1215,5919,13
interpolarea   da:
P \u003d 5 15 ° 40 \u003d 10302   101520%
105741086811160
Se iau mediile, dând aceeași „greutate”
pentru toti:
% Liei   Mean   Parabolads dp
5 s   15° 4°=102901028258,1
10   105711057258.1
15   108641086358.1
20   111521115358.1
25   -1146367,9
30   118111181271.5
35   121751217875.1
40   125641256278.7
Biblioteca „Runivers1”
GL. VII § 114. VeSR
891
Primele patru date corespund unei linii drepte (în parabola s = C Ap-ț-Bp2 valoarea B = O)ç
s 4^=9992+ 58,05?.   LiCl I)
Dacă introducem B, atunci, judecând după medie, și mai ales după Kremers și Bender, valoarea lui ar trebui să fie negativă, dar foarte mică. Linia dreaptă (I) pentru 25% va da 11443, iar Gerlach I 481, pentru 30% 11733 în loc de 11802 și, prin urmare, limita aplicabilității sale ar trebui considerată a fi de aproximativ 20°/o. Compusul LiC18H2O corespunde cu (Li = 7) 22,79% și, prin urmare, limita este adoptată aici. Pentru 15°

el s = 11315. În soluții mai concentrate, parabola este destul de bine aplicabilă:
s4^ = 9992 + 49,85? + 0,360?2.   LiCl(II)
Deoarece numărul de soluții investigate de cloruri metalice este destul de semnificativ, vom lua în considerare în primul rând datele referitoare la acestea și abia apoi vom începe să le comparăm între ele.
§ 114. Clorura de beriliu BeCl2 (Be = 9,1) a fost investigată în laboratorul meu de V. Ya. Burdakov. Soluţia a fost obţinută din sare cristalină de beril-sulf, oço6o preparată şi purificată de el. După ce a fost investigată o soluție din această sare, s-a obținut o soluție slabă de BeCl2 prin dublă descompunere cu BaCI2. Deși au rămas urme de bariu, dar într-o cantitate exagerat de mică pentru determinare, și deoarece analizele soluției pentru determinările de clor și oxid de beriliu au dat numere de consoane (și anume, pentru BeO pentru o soluție puternică de 10,71% BeCI2, pentru clor 10,77% BeCI2), a fost, fără îndoială, că nu există impurități în cantitate semnificativă. Beat Definiții greutățile au fost făcute în mod repetat la temperaturi diferite de balanțele hidrostatice ale lui Sartorius și Westphal, iar bătaia a fost determinată una lângă alta. greutatea apei. Pentru 10,74% și 3,52%, determinările au fost repetate. De

corecție pentru dilatarea sticlei, pentru cântărirea în aer și pentru dilatarea apei, interpolată din date separate pentru anumite temperaturi ca medie:
p= 10,74   6,523,52% VeCI2
0° s - = 10750   1045010241
10° s -^-=10738 1044310237
20° s ^0 = 10714   1042810220
s¿=s0 - 0,6t -06"2 $0 - 0,3r - 0,04r230 + 0,25r - 0,065r2
15° s   107271043610230
Parabola 10727   1043510230
s -^- \u003d 9992 + 67,21p + O.Shr2.
Greutate 2
Bate schimbarea greutatea cu temperatura este chiar mai mică aici decât în Lid. Deci, pentru s0= 1,0750, diferența $0 - $15 = 22,5 și, în plus, b. greutate pentru capac peste 36, pentru H2SO4 peste 52.
§ 115. În seria compuşilor metalici, sărurile de amoniu în greutatea metalului ar trebui plasate mai devreme Na, K, Mg etc., şi de aceea acum ne vom concentra pe soluţiile de amoniac sau clorură de amoniu NH4d. Gerlach (Spezifische Gewichte der gebrãuchlichsten Salzlõsungen, pp. 11 și 96) a observat densitatea și expansiunea soluțiilor de amoniac:
P = 5   10152025% NH4CI
15b d jjõ = 1,01580   1,030811,045241,059291,07304
15° s   1014910299104431058410721
Ultima   linie se calculează prin introducerea unei corectii pentru raport cu apa la 4° = 10.000, pentru că Gerla este mai rău și-a corectat   datele referitoare la cântărirea în aer.

Expansiunea observată: 1) pentru 10% și 2) pentru 20%, numărând volumul la 0° = 1.

1) r = 26,4° V = 1,00625 1,0141r = 73° 75,5v = 1,0269
1,02815r = 76,3° 99,9v = 1,02855 1,0429
47,5
2) 24.21.007038.41.0116621.0216
24.41.0071561.61.021451001.0403
Rețineți că volumul la 100° pentru apă = 1,04299, iar pentru o soluție 20% 1,0403, dacă volumul la 0°=1. Pentru soluțiile de LiCl, volumul la 100° este chiar mai mic, de exemplu, pentru 40% 1,0312. Pentru soluțiile de NaCl sau H2SO4, volumul este mult mai mare. Acest lucru este cu atât mai remarcabil deoarece la temperaturi mai scăzute volumele de soluții de LiCl și NH4C1 sunt mult mai mari decât pentru apă, de exemplu, la 25°C apă 1,0028, 40% LiCl L0073, 20% NH4C1 1,0072.
Pentru soluția de amoniac 10% și 20%, numerele anterioare dau:
1) St \u003d 10332 - 1,83r - 0,0247r2s0 - "15 \u003d 33"15 - "zo \u003d 44
2) 57=10628 - 2,71g - 0,0139g24450
Determinant de extensie pentru primii 10.000 k = 1,77 -¿—0,048g. pentru al doilea, 2,56 ¿-0,026 g și, prin urmare, temperatura caracteristică a soluțiilor de amoniac este de aproximativ 40 °. Apoi pentru apă 10000 L = 3,6, pentru soluție 10% 3,5, pentru 20% 3,6.
Grotrian (Pogg. Ann., 160, 256, 1877) pentru 4 soluții dă modificarea temperaturii bătăilor. greutate si compozitie:
4,86% 10,26° = 1,015319,20° = 1,013630,93° = 1,0106
9,64 10,34=1,030018,99=1,028128,84=1,0257
14,48 .10,55=1,044318,80=1,042129,96=1,0390
19,29 10,65=1,058217,42=1,056127,59=1,0534
Din aceste date găsim:
4,86% St = 10165 -0,9r - 0,034r2 - $iv = 21x15 - "zo = 37
9,64 10317 -1,6g - 0,017g22845
14,48 • 10469 -2,5g - 0,004g23841
19,29 10611 -2,82g4242

Aceste numere parabolice dau dublul greutății:
5θ/0 = 10148 10% = 1029915% = 1044820% = 10591
ds
Mediu -^-15° = -2,0 -2,4-2,8-3,0
Din datele pentru ud. se cunosc multe ponderi, dar le vom lua doar pe cele de încredere, unde există o serie de definiții.
Hugo Schiff (Lieb Ann., 107, 293, 1858):
p = 26,93 17,958,98
19° rf = 1,0767 1,05221,0264
15°
De aici deducem, reducând și interpolând:
p= 10 152025% NH4C1
15°
$ - \u003d Yu290 10443 10587 10720
Bulyginsky (Pogg. Ann., 134, 453, 4868) a dat definiții
15°
pentru „și trebuie să ne gândim că sunt corectate pentru cântărire in aer:
P = 5,24713,64520,44925,246% NH4C1
15° s 4° „ 1.01561.04061.05871.0721
De aici definim:
P = = 510152025%

15° « 4o - \u003d 1014910298104431057510715
F. Kohlrausch și Grotrian (Pogg. Ann., 154, 215, 1875) găsite
P = = 5.019.9014.9819.7124.66% NH4G1
8 4o - = 1,01421,02861,04301,05611,0701
t = = 18,1°18,0°17,8°18,9°18,3°
Biblioteca „Runpverse1
GL. VII § 115. NH*C1
895
Utilizarea numerelor medii (Gerlach și Grotrian) pentru modificările bătăilor. greutate cu temperatura:
15° s ^- = 10148 10293104381057210713
Și de aici, interpolând, găsim numerele de mai jos. Bender (1. p., § 6) a exprimat conținutul prin numărul de grame
particule q' pe litru, sp. ponderi corectate din toate punctele de vedere:
?'= 1 2345
15° s ^õ = 1,0157 1,03081,04511,05871,0728
p= 5,27 10,3915,3720,2124,940/0
Prin interpolare, numerele găsite sunt date mai jos. Thomsen (Thermo-chemische Untersuchungen, Bd. I, p. 49) dă compoziția NH4O1τηH2O, j 18° iar densitatea a la:
m = 7,5 102550100200 H2O
d = 1,0718 1,06641,03141,01671,00861,0044
Și de aici se calculează:
p = 28.381 22.9110.625.612.891.46% NH4C1
15° $ = 107141066010307101591007710033
Prin interpolare obținem:
P-= 5101520250/0 NH4G1
Thomsen 10141102901043510577—
Bender 101491029610441105810730
Kohlrausch și Grotrian 1014810296104391058010722
i Acest conținut corespunde la 39,6 părți la 100 de apă, apo (landoit
Tabellen) Alluara la 20 ° dizolvă nu mai mult de 37,3 părți de amoniac,
și de aceea acest număr nu este luat în interpolare.
Biblioteca „Runivers1”
„896
STUDIUL SOLUȚIILOR APOSE DUPĂ GREUTATE SPECIFĂ
Media se obține dând concluziilor lui Schiff și Thomsen aceeași pondere, iar datele lui Gerlach, Kohlrausch și Grotrian, Bulyginsky și Bender pondere dublă, deoarece definițiile lor de 15° necesitau cele mai puține corecții pentru a reduce la Cu toate acestea, remarc că , dând tuturor observațiilor aceeași pondere, obținem diferențe de ieșire neglijabile:
P = 5 10152025% NH4C1
15° medie s-^õ"=10148 10296104421058210722
Parabola 10146 10296104421058310720
ds TP= 30 4 29.628.727.927.0
Pentru datele medii, care sunt foarte fiabile, deoarece există doar mici abateri pentru observatorii individuali, este suficientă o parabolă, în limita posibilelor erori:
s^ = 9992 + 31,26p -0,0850r2. NH4G1
Această parabolă dă o derivată descrescătoare cu ds

creştere în p, astfel încât la 0°/o ^ = 31,3, iar la 25°/o = 27,0.
Pentru majoritatea sărurilor, derivatul crește, dar există o scădere, așa cum am văzut (§ 63, 65), și pentru acid sulfuric slab, pentru soluții puternice de acid clorhidric (§ 101), pentru soda caustică (§ 94) și multe altele. . Aici, pentru cele mai slabe soluții, scăderea derivatei poate să nu existe, judecând după informațiile disponibile pentru cele mai slabe soluții. Deja pentru 5°/0, parabola dă 10146, iar datele lui Gerlach, Kohlrausch, Bulyginsky, Grotrian și Bender dau de la 10148 la 10149, doar după Thomsen iese 10141. Și el singur are date pentru soluții mai slabe. Dacă luăm 10 148 pentru 5°/0, atunci derivata medie de la 0 la 5°/0 = 31,2, adică este aproape de derivată la 0°/0 de-a lungul parabolei și, prin urmare, pentru soluțiile slabe există îndoială.

în aplicabilitatea parabolei generale. Pentru a clarifica, să citām o observație fragmentară a lui Ostwald (J. pr. Ch., 16, 385; 18, 328,
1 20°
1877). A determinat de două ori cu o soluție care conține *
total 2,675°/0 NH4C1, medie 0,991648, ceea ce dă = 1,00842, 20° 15°
deci $ = 1,0067, s = 1,0076. Conform celor de mai sus
15°
parabolă pentru p = 2,675°/0 la -t? s= 1,075. Prin urmare,
acordul există aici. Pentru 1,46°/0 parabola dă $=10037, iar din observațiile lui Thomsen $=10033. Diferența dintre aceste numere trebuie atribuită posibilelor erori de observare. Prin urmare, fără noi observații deosebit de atente, ar trebui să ne mulțumim cu o parabolă generală de la 0 la 25°/0 NH4C1.
În ceea ce privește soluțiile mai concentrate de 5°/0, aici, până la mai mult de 20 la sută, acordul dintre experiment și parabolă este complet. Pentru a confirma, luați în considerare
Date Nicodus (Proc. Roy. Soc.
Mag., aug., 129, 1883):
P = 20,6814,8412,94
2(P d 20° = 1,060031,044081,03880
15° 5 4o — 105981043710384
Parabola 106021043710382
Edinburgh, 82, 1881; Phil.
8.64 6.925.61
1.02603 1.021301.01741
10254 102061P167
10256 1020410165
Este evident că diferența față de parabolă de aici nu depășește posibilele erori de experiment și calcul.
Aproape de soluția de amoniac concentrat pentru o lungă perioadă de timp
unele dintre întrebările referitoare la soluții, de exemplu amoniacul, ca sare solidă, atunci când sunt dizolvate în apă, nu dă compresie, ca de obicei, ci expansiune; o soluție de amoniac cu o soluție de acid clorhidric dă compresie la saturație, și nu expansiune, care apare de obicei atunci când acizii sunt saturati cu alcalii (§ 7); soluţiile de amoniac se izolează la 57 D I. Mendeleev

atunci când este încălzit, o parte din NH_3 și conține o parte din HC1 liber, ceea ce demonstrează efectul de descompunere al apei etc. Toate aceste întrebări, nefiind direct legate de sarcinile studiului nostru, nu sunt adecvate să luăm în considerare aici.

Dar rețineți că iodura de amoniu, atunci când este dizolvată în apă, conform lui Nicolas (Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 82, 836, 1881), dă contracție, deși NH_4Br, ca și amoniacul, dă expansiune. În plus, soluțiile de amoniac, atunci când sunt diluate cu apă, dau compresie. Și compararea volumelor soluției cu suma volumelor de sare solidă și apă nu este în sine instructivă, deoarece deja în soluții este necesar să recunoaștem anumiți compuși specifici cu apă care se află în stare de disociere. Separarea unei părți a amoniacului din soluțiile de amoniac la încălzire este una dintre acele reacții care arată tocmai existența în soluții, ca în orice mediu de disociere, a multor particule diferite asociate datorită compușilor posibili și efectiv existenți. Dacă amoniacul, la fel ca multe săruri de amoniac, este capabil să se combine cu amoniacul, atunci numai din aceasta putem concluziona că este capabil să se combine cu apa. Un studiu mai detaliat al fenomenelor care au loc în timpul răcirii soluțiilor, desigur, ar trebui să clarifice acest subiect și va arăta probabil existența unui anumit compus NH4C1 + ^H2O.

§ 116. Dintre clorurile metalelor alcaline ne aflăm în Ch. II am luat deja în considerare clorura de sodiu, dar aici revenim la ea, deoarece: 1) am ales 15 ° ca temperatură normală (și în II 20 °), ca cea la care este concentrat cel mai mare număr de determinări și, în plus, situat la mijloc între 0 și 30 °, adică între limitele temperaturilor normale de observare; 2) compoziția a început să fie exprimată ca procent din substanța dizolvată, iar în Ch. II este exprimat ca număr de particule per 100H2O; 3) dependența hiperbolică de bătăi. pondere asupra compoziției, care este supusă întregii prezentări a Cap. II, s-a dovedit a fi nepotrivit, iar cea parabolica ne-a determinat sa indicam anumiti compusi printre

soluții și 4) pentru a determina efectul temperaturii asupra sp. greutate, în locul metodei pe care am folosit-o înainte (definind modulul k), vom procesa restul furnizării de date sub forma ds expresii la 15° și \$0 - s]5, s15 - \$30. Să începem cu asta.

Folosind codul (§ 20) al datelor privind expansiunea soluțiilor de NaCl de la 0 la 40°, obținem prin exprimarea - Dt - Et2 [55]:

p= 3,15 6,1011,5020,6424,53% NaCl
D = 0,65 1.472.563.613.96
E = 0,042 0,0350,0230,0120,009
deci- si5-2031476673
si5-s3o- 2948597278
ds -5-15°= -2,0 -2,6-3,5-4,6-5,0

Aceste numere sunt exprimate cu un grad rezonabil de precizie în parabole, începând de la 25°/0 până la apă, pentru care \$0 - \$15 = 7;
ds
si5 - \$zo = 34 și la 15° = -1,5 și anume:
\$o - \$15 = 7 + 4,23/? — 0,06/?2;
si5 - s3o = 34 + 2,5/? - 0. OZ/? 2;
15° = - (1,5 + 0,194r - 0,0022/?2).

Prin urmare:

P = 510152025%

ds d?15°= -2,4-3,3-4,0-4,6-5,1
s0 - s15 = 2543576875
SJ5 - s30 =   4656657278
Cu ajutorul acestor concluzii, sunt date date pentru bătăi. ponderile și numărul de observatori sunt interpolate separat pentru a da o ieșire medie de 15° pentru:
57*

	510152025% NaCl
Kremere	11353107201110411500 11908
Gerlach	10354107241110511501 11913
Schmidt1	10356107291111211506 11919
Marignac.	1035310725111081150 2—
Thomsen	10356107361110511501 11910
Nicole	103541072711109 11500—
Bender	10346107231110711498 11923
Medie	10353107261110711501 11915
Parabola	10352.810124.111107.3'11500.611904.6
ds	73.375.477.679.781.9

1 Definițiile sale   (Pogg App. 727, 244,   1859), pe care le-am omis
în cap. II, se referă la temperaturi cuprinse între 15   și 25° C. Corecția cântăririi
făcut în aer; densitatea 4 com   referită la apă la aceeaşi temperatură şi
redusă   la 16° de către autor însuși:
P= 4.833   8.69314.80117.82821.37825.389
16° djgõ- = 1,03516   1,063801.110341.134001.162301.19605
Autorul oferă și   o corecție pentru reducerea   la alte temperaturi,
dar din moment ce în cele mai multe cazuri erau de la 16 la 20 °, apoi pentru a reduce la 15 ° am luat numerele găsite mai sus, când interpolarea a dat deja ud. ponderi la mai multe procente. Pentru interpolare, Schmidt a derivat o parabolă de ordinul trei:
16°
(d - 1) 10000 = 72,56r + 0,053319r2 + 0,0050778/A
Acesta oferă, de exemplu, pentru 10% 1,07360. Interpolând direct datele experimentale, am obținut:
p= 5 10152025
16°
= 1,03639 1,07364 1,11189 1,15126 1,19258
Aceste numere sunt apoi legate mai întâi de apa la 4°, numărând-o ca b.p. greutate = 10.000, iar apoi, tradus la 15 °, care este dat cu arcul. În mod similar, datele altor observatori sunt enumerate din nou. În același timp, în calculele lui Ch. II. De exemplu, numerele lui Gerlach au fost corectate de mine (§ 23) pentru cântărirea în aer, dar între timp Gerlach însuși introdusese deja această corecție. O greșeală de tipar s-a strecurat în numerele lui Kremers. Pe

Parabola a fost găsită din date de la 0 la 20°/o. Oud. greutatea la 25%, așa cum este mai puțin bine definită, nu a fost luată în considerare:

s^ = 9991,6 + 71,17p + 0,2140p2. NaCl
Pentru 25%, parabola dă 11904,6, care este sub medie și sub toate numerele individuale, dar diferența nu este mare și, prin urmare, se poate crede că parabola nu mai este aplicabilă aici, deși se aplică destul de clar tuturor concentrațiilor anterioare. . Între 20 și 25%, de altfel, se află acea soluție din compoziția NaC110H2O (=24,53%), care îngheață complet la aproximativ -23°, și se poate crede că acest compus limitează aplicabilitatea a două 15°
parabolă Pentru el, parabola precedentă dă s-^ = 11866,2. Thomsen are o observație specifică pentru NaC110H2O, este (18° \15°
18^ = 1,1872) pentru = 11869, ceea ce este în conformitate cu calculul până la marja de eroare. Din datele pentru concentrații mai mari, putem lua: 1) Kremer c = 36,11, p = 26,57%, 12014,
sÇ = 12038;   2) Schiff p = 26,46, d = 1,2021, prin urmare = 12024; 3) Page și Keitley s = 36,76,
d = 1,20411; și prin urmare p = 26,88; s i^- = 12030; 4) Andree pentru o soluție saturată la 15° dă p - 26,33 și s-^- = 12025. Luând media generală din aceste numere, obținem la p = 26,56 s-^- = = 12029, iar prin parabolă 12 032,2. Diferența este atât de mică, iar soluția mai saturată nu este atât de departe de NaC110H2O și de 25%, încât fără noi observații deosebit de atente, parabola găsită trebuie recunoscută ca fiind aplicabilă unei soluții saturate. Același lucru trebuie remarcat și despre cele mai slabe soluții. Pentru NaC1200H20 p. 81 [498 prezent, ed., număr corectat dat] tipărit cu = 34,00, urmat de 30,40, însă, s-a luat în calcul numărul corect, iar acum acest număr nu se ia deloc în calcul, deoarece este plasat într-un articol special de Kremers nu împreună cu alte numere.
Astfel, setul de date plasat aici pentru bătăi. greutăți, independent de codul prevăzut la § 26.

15°
sau 1,60% cunoscut: 1) Marignac s-^-= 1,01057; 2) Nicole |5_=1,01145 și, prin urmare, $^-=1,01066; 3) Thomsen d||5- = 1,0118, 15°
prin urmare, s-^ = 1,0109, parabola dă 1,01060, ceea ce este de acord cu primele două definiții ale identității. Pe baza acestui fapt, consider acum (vezi § 60) că este suficient să recunoaștem o parabolă pentru toate soluțiile de sare comună și, prin urmare:
\u003d 9999 + 75AOr -ț-0,154p2; NaCl
$-g6 = 9958 + 68,67? + 0,244?2. NaCl
Prin urmare, în general, st = C Ap Bp2, unde C este ud. greutatea apei la t, A și B sunt funcții speciale ale temperaturii. Pentru a le determina nu pentru o limită atât de îngustă ca mai sus, ci până la 100, unde ajung definițiile lui Kremers,1 Gerlach și Sorbi, ud. greutate la 100° pentru apă (9585) și pentru soluții care conțin 10% (0° = 10768; 100° = 10281), 20% (0° = 11569,100°= 11029) și 25% (0° = 11980, 100°= 11455), și de la ei s-a obținut o parabolă:
S 1θ2ï = 9585 + 65,7? + 0,36?2. NaCl
Prin urmare, A la 0° = 75,4, la 30° = 68,67, la 100° = 65,7; B la 0° = 0,154, la 30° = 0,244, la 100° = 0,36, prin urmare, poate fi luată, luând ca neîndoielnic numerele 15°:
A = 75 - 0,28g + 0,0019Z2; B = 0,166 ψ 0,0034g - 0,000015g2.
Dacă comparăm gradul de acord între datele privind expansiunea soluțiilor de alcool și sare, se dovedește că pentru aceasta din urmă

gradul de acuratețe este de multe ori mai mic decât pentru alcool și, prin urmare,
1 Conform tabelului § 16 din datele lui Kremers privind schimbarea bătăilor. greutățile cu temperatura se obțin prin interpolarea valorilor - pentru 10% și 20% = 0,9542 și 0,9526.
„O
Se ia media acestor numere și Gerlach, care dă v -10467 și 10482 sau - = 0,9554 și 0,9540. Și pentru 25% s-a luat media de la Gerlach (r? = 1,0488), deci
și Sorby (1.0430) (§ 18).

iar formulele derivate referitoare la alte temperaturi decât cele obișnuite ar trebui considerate numai ca aproximative până la ± 20 în b.c. greutate (apă 10.000). În această stare de observație, nu ar trebui să tragem concluzii pentru alte temperaturi decât cele obișnuite și dacă am atins aici problema ud. greutatea soluțiilor de NaCl la 100°, este doar pentru a explica prin exemplu de ce în alte cazuri evit să iau în considerare astfel de întrebări. Cercetările viitoare aici reprezintă un domeniu nou vast, promițând mult interes.
§ 117. Soluţiile de clorură de magneziu $MgCl_2$ (Mg = 24) au fost investigate de Kremers (Pogg. Ann., 104, 133; 105, 360, 1858). El a determinat continutul de sare din cantitatea de clor si probabil a avut ceva sare de baza (Pogg. Ann., 108, 115, 1859), dar este imposibil sa se introduca o corectie exacta in acest sens, desi Kremere a aratat ca 100 g, determinat de el, corespundea în realitate la 103,9 săruri, adică faptul că cantitatea de $MgCl_2$ dată de Kremers trebuie înmulțită cu 1,039. Această corecție este introdusă direct la conversia de la p, dar rămâne necunoscut cât de mult se va schimba densitatea atunci când oxigenul sării bazice este înlocuit cu clor. Prin urmare, în ud. scalele de aici ar trebui să se aștepte la o eroare specială. Dacă luăm soluții echivalente de NaHO și NaCl, se dovedește că odată cu înlocuirea oxigenului cu clor, sp. greutatea soluțiilor scade, dar nu se știe dacă fenomenul va rămâne același pentru compușii de magneziu și pentru sărurile bazice:
c= 10,7 22.035.351.5 X 1.039
19,5° ® βo == 1,0826 1,15921,25881,3235
p= 10,00 18,6028,2534,86
19 5° s tso —1,0808 1,15731,25681,3213
Aceste numere se interpolează pentru a da:
p= 10 1520253035% MgC¡2
19 5°
= 10808 11253117191220612750 13228

Și din ele aflăm conținutul de $MgCl_2$ în soluții, ale căror densități sunt date de Kremers la determinarea expansiunii. Numerele date lor, numărând volumul la 19,5°= 1:
19,5° dl9T5 0°40°60°80°100°19,5° 3 —
1,0658 V = 0,996581,006341,014681,024971,036891,0641
1,1195 5726311406232333691,1177
1,1702 5336221343217130961,1683
1,2366 5056081273201128111,2346
1.3016 4905701212188025901.2995

Această serie de numere arată că odată cu creșterea densității
și concentrațiile, volumele la un t dat scad, ca în LiCl, și nu cresc, ca în NaCl etc., prin urmare, expansându-se
nie aici este mic. Din numerele anterioare găsim, limitat la limita 0-40 °: 1
0° 4°20° 4°40° 4°S0—S1515° 31b—8zo
8,0 s = 10678106401057426-2,342
14,2 11225111761110735-2,746
19,6 11738116811161142-3,049
26,4 12408123441227247 -3,352
32,3 13062129931291951—3,554
Din acest tabel și datele despre greutatea bătăii obținem:
P = 5101520253035
ds ¿r15°= -2,0-2,4-2,7-3,0-3,2-3,4-3,6
SQ „s15 = 19293642464952
s15 - 30 USD = 39434649525355
15° * 4Õ= 103961082011266117331222211276513244
1 În primul rând, pentru că am văzut deja în ultimul paragraf fiabilitatea scăzută a definițiilor referitoare la temperaturi mai ridicate; în al doilea rând, pentru că, în scopul studiului nostru, sunt necesare doar date pentru temperaturi obișnuite.

În aceeași formă dăm concluzia din următoarele date ale lui Gerlach (SpezifischeGewichtedergebräuchlichstenSalzlosungen, 1859, pp. 12 și 98):
P= 5 1015202530% MgCI2
15°
= 1,04222 1,085921,131061,178001,227371,27937
Volumele J" AL
27,5°1,0059526,5°1,0070527°1,00795
44.51.012140.11.0115538.81.0114
60.51.019162.71.0205711.0224
651.02121001.035771.31.02255
661.0216 1001.0325
99,6 1,0401
Din aceasta rezultă:
P= 5 1015202530%
ds -1,6 -2,4-2,8-3,2-3,5-3,7
deci -i15= 2836445156
ya15 yazo - 38 4448525556
15° s = 10413 1085011301117701226312782
Toate ud. Greutatea lui Gerlach este mai mare decât cea a lui Kremers, iar pentru soluții puternice, schimbarea bătăilor. greutatea este vizibil mai mare decât cea a lui Kremers, astfel că ambii cercetători au avut probabil soluții care diferă destul de clar în compoziție. Este suficient să presupunem că Gerlach avea o sare ușor acidă sau medie, iar Kremers avea una de bază, pentru a explica motivul diferențelor. În continuare, folosim rezultatul mediu al ambelor.
G. Schiff (Lieb. Ann., 107, 293, 1858) mai devreme, Gerlach a publicat o serie de observații privind densitatea soluțiilor preparate de el din sarea cristalină $MgCl_26H_2O$ (=46,80% $MgCl_2$). Soluția inițială puternică (§ 22) s-a pierdut, 10,268 g din cea mai slabă au dat 0,453 g $Mg_2P_2O_7$, prin urmare, soluția conținea 0,3877 g $MgCl_2$ = 3,776% $MgCl_2$ sau 8,069

sare cristalină, iar Schiff a acceptat o eroare de calcul aleatorie, probabil 8 din cauza unei erori de calcul aleatorie. . Și afectează compoziția tuturor celorlalte soluții, deoarece acestea sunt în 2,

De 3, 4, 6 și 9 ori mai multe săruri. Presupunând, totuși, că calculul este corect, avem, conform datelor lui Schiff:
8.07 16.1424.2132.2848.4172.62% cristalin
sare
p= 3,78 24° 7,5511,3315,1022,6633,98%MgC12
d 24° = 1 0268 1.05511.08431.11411.17561.2784
Interpolând aceste densități și apoi corectându-le în raport cu cântărirea în aer și apă la 4°C, prin corectarea temperaturii soluției, obținem:
P = 5 101520253035%
15°
4^- = 1.0351 1.07281.11261.15301.19611.24031.2871Schiff
15° 45-= 1,0419 1,08631,13181,1794———Udemans
Ultima linie conține numerele Oudemans, pe care le avem imediat
Să luăm în considerare, dar mai întâi să remarcăm cu privire la numerele Schiff că acestea sunt atât de mici, în comparație cu Gerlach, Ude-
Mance și chiar Kremers că nu pot fi luate în considerare.
Oudemans cel mai tânăr (Fresenius Zs. anal. Ch., 7, 420, 1868) a dat următoarele date, exprimând compoziţia prin conţinutul de sare cristalină (46,8°/0 MgCl2) şi sp. greutate legată de 4° și de gol:
0% s = 0,9993 20% 8 = 1,080740% s = 1,1673
5 1.0194251.1018451.1901
1.0395 201.1232481.2042
15 1.0599351.1451
În funcție de conținutul de sare apoasă, a fost calculat conținutul de MgCl2,
14°
apoi interpolarea a găsit bătăi. greutate până la 5°/0, iar rezultatul obținut este inclus în comparația anterioară, la -15°
duce la . Numerele Oudemans sunt mai mari decât numerele Gerlach. Astfel, se dovedește că cifrele Schiff sunt prea mici dintre toate, apoi Kremers

sub celelalte, urmate de numerele lui Gerlach și Oudemans. Desigur, toată lumea avea soluții diferite la îndemână1 și media nu este foarte fiabilă, dar totuși mai probabilă decât fiecare observație individuală:
• o / o MgC12 P \u003d 5 10152025zo%
15°
Medie s 40= 104091084411295117661224212774
Parabola 104081084211295117671225712766
ds dp 15°= 85.088.792.596.299.9103.6
ds dt 15°= -1,8-2,4-2,7-3,1-3,3-3,5
O parabolă este suficientă:
s = 9992 + 81,31p+0,372p2.MgCl2
Ostwald (J. pr. Ch., 76, 385, 1877) are o observație la 20° 1
200 Pentru o soluție care conține 2,37% MgCl2 -^- = 0,980499; concluzie medie.

§ 118. Pentru clorura de aluminiu AICI3 nu cunosc decât observațiile lui Gerlach (Spezifische Gewichte der gebrauchlichsten Salzlõ-sungen, 1859, pp. 16 și 103) privind densitatea și expansiunea. Soluția a fost obținută din oxid apos precipitat sub acțiunea unei soluții de HC1 și, prin urmare, a reprezentat cu greu o sare medie, în sens chimic:
% AICI3   H 15° d 15°15° Parabola % AICI3.15° d 15°15° S 4° Parabola
3,83 1,02754102671026322,981,178891177911788
7,66 1,05545105461054426.811.212771211712128
11.49   1.08479108391083830.641.248091247012479
15.32   1.11501111411114334.471.285051284012842
19.15   1.14651114551146038.301.324121323013216
1 Bazic sau acid, probabilitatea acestuia din urmă la cristalizarea dintr-un lichid acid este foarte mare.

Pentru două soluții, se determină expansiunea, luând volumul la 0 ° - 1.
1)   19,15% 24° = 1,00535; 27°=1,0059; 30,6°= 1,0075; 47° = = 1,0136; 66,5° = 1,02188; 100° = 1,0369, de unde s0 - s15 = 38; S15_S3o = 45; £ -15° = -2,8.
2)   38,30% 19°= 1,00525; 34,8°= 1,01052; 60° = 1,0193; 99,6° = = 1,03328; de unde este imposibil să se extragă numere probabile, deoarece neregulile observației sunt evidente.
Oud. greutățile satisfac parabola:
s^ = 9992 + 69,11p + 0,3934p2. AICI3
Deoarece metoda de preparare a soluțiilor inspiră unele îndoieli, atunci cifrele referitoare la clorura de aluminiu nu pot fi tratate cu încredere. Și din moment ce sărurile de alumină în soluție se pot descompune fără îndoială, eliberând acid, este foarte posibil ca dintr-un nou studiu al soluțiilor din această serie să se tragă o concluzie complet diferită.
§ 119. Pentru soluţii de clorură de potasiu KC1 Kremere (Pogg. Ann., 95, 100, 1855; 100, 394, 1857; 114, 41, 1861) determinat densitatea în aer și   expansiunea,   exprimând compoziția concentrației
tsieyu, adică greutatea de la sare   la 100 [g] de apă. Mai întâi
dăm observații
densități:
c= 6,36 A η CO   12,7019,4327,0833,57
19.o C? 50 := 1.0382 1.07331.10751.14361.1720
* p= 5,98 11,2716,2821,3025,13% KG1
Apoi dăm datele pentru expansiune (v la 19,5°=1) introducând bate ponderi bazate pe observațiile de mai sus:
de la   10°40°60°80°100°Deci - S15815 - S30P
5,2 V   = 0,998031,006781,016041,027551,0414422405,0%
11.2 757J29166127894113354910.1
16,8—766169327914070——14,4 _
17 9 71776816952784405144551̅5.2
22,5 703783 1171127894008436218,4
23,2 70079117202797—456018,8
33,4 —816——3916——25,0
33,7 68481817302767392953642 5,2

Mai mult, Kremere dă că soluțiile 1,1427 și 1,0767 la 19,5° și la un volum atunci egal cu 1 volum, la 0°, au volum = 0,99396 și 0,99531, iar acest lucru arată că la p = 21,2 și 11,8% KC1 - valoarea lui s. s15 = 45 și 38. Din aceste observații, interpolând, calculăm:
P = 510152025% KGl
19 5° s   -1.03011.06291.09711.13231.1687
15° 5   = SW10642109871134011705
ds ^15o \u003d _2.1   -2.8-3.3-3.6-3.9
Deci 15 USD = 22   35424752
s15 - s30 - 40   48566265
Gerlach (Spezifische Gewichte der gebrauchlichsten Salzlõsungen, 1859, pp. 10 și 94) dă densitățile d și expansiunile v, numărând volumul la 0° = 1:
P= 5 101520% K Gl
15°
¿j^ = 1,03250   1,065801,100361,13608
15° s 10316   106491099411351
p=1O°/o. Volume: 14,3° = 1,00325; 26,4° = 1,00685; 47,5° = = 1,0151; 73°= 1,0289; 75,5°= 1,03015; 76,3°= 1,03065; 99,9° = = 1,04475.
Prin urmare s0 -s15 = 37; s15 - s30 = 49.
p = 20%. Volume: 21,2°= 1,00795; 44,5°= 1,0176; 51,5° = = 1,0203; 79,4° = 1,0357; 80,4°= 1,03005; 100°= 1,04695.
De aici deducem: $0 - $15 = 62, $15 - $30 = 65. În consecință, numerele Gerlach sunt apropiate de numerele Kremers, dar și ud. greutate și expansiune ceva mai mare.
Sorby (Phil. Mag., 18, 81, 1859) a determinat (la 0° v=1) expansiunea pentru 10% și pentru 25%, iar pentru ultima soluție a dat sp. greutate 0°=1,1745t care dă 25% s 15°= 11689 - un număr apropiat de Kremers. Pentru această soluție, Sorbi a luat: v = 0,9997 -|-
Biblioteca „Runivers”
910
STUDIUL SOLUȚIILOR APOSE DUPĂ GREUTATE SPECIFĂ
-|-0,000326/0,0000014lZ2, deci, dacă la 0° s = 11745, atunci la 15° = 11689, la 30° = 11621, $0-$15 = 56, $15 - s30 = 68; ds
- 15° = - 4,1. Aceste cifre sunt puțin mai mari decât cele ale lui Kremers. Pentru 10°/o Sorbi nu a dat bătăi. ponderi și, prin urmare, luăm media după Kremers și Gerlach, = 10682, și volumele după Sorby: v = 0,9991 4-0,000215 / 4~ 0,00000251/2, ceea ce dă 0 - 15 $ = 30 și = 15 - 2 $ 30 $; ț- 15° = -2,7.
dt
Luând pentru schimbări bătăi. ponderea1 este media datelor lui Kremers, Gerlach și Sorby și ajustând-o, avem:
p= 0 Ί   510152025% KG1
ca -r- 15° = -1,5 dp -2,1-2,8-3,4-3,8 ■-4,0
„o - s15 = 7   2234435055
*15 - *30 = 34   4151586366
G. Schiff (Lieb. Ann., 107,   293,1858) a dat:
p= 2.75   5.508.2511.0016.5024.75
17,5°
¿et = 1.0170   1.03601.05291.07301.11151.1729
După ce aceste date sunt comparabile în toate privințele cu altele, rezultatul corecției și interpolării este introdus în tabel, care este plasat mai departe și concluzionează concluzii comparabile din toate celelalte observații sistematice, pe care le vom enumera acum:
1 Pentru extinderea soluţiei KG1, cunosc şi datele lui Nicolas (Fil. Mag., aug. 129, 1883)':

2
5
s = 1,02561
1,04961
1,11445
40°
5 40° == 1 θ2507
1,04864
1,11278
Dar pentru ieșirea de informații despre extinderea de aproximativ 1 5l ° acestea. datele nu sunt aplicabile.

GL. VII § 119. KCl
Oli
Kohlrausch și Grotrian (Pogg. Ann., 154, 215, 1875):
p= 4,94   9,9315,9120,95% KCl
tQ -40 = 1,0303 1,06361,10421,1409
t= 18,5°   17,1°18,0°17,1°
Bender (§ 6) a exprimat compoziția în termeni de qr, care este enumerată aici în p (§ 14):
$ = 1, p==7,14°/0   q = 2, p = 13,69% g = 3, ρ = 19,75%
15°
s = 1,0444 1,08871,1317
Nicole (Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 82, 823, 1881, Phil. Mag., august 122, 1883):
p= ΊAï 14,93   19,5%
20°
d 2qõ = 1,04914 1,09954. 1,13225
n= 0,5   1245 KG]+ 100 NU
20°
c?2qõ = 1-01310 1,025681,049591,094151,11445
p= 2,03   3.977.6414.2017.15
Thomsen (Thermochemische Untersuchungen, Bd. I, 1882, p. 48):
KCl   +1530
18°d 18o- : 1.14681.0800
P =   : 21,6312,14
50   100200 NU
1.0496   1.02581.0136
7.64 3.972.03
Având în vedere numeroasele definiții sistematice destul de consistente, nu consider că este necesar să mă opresc aici asupra datelor fragmentare ale multor cercetători (F. F. Beilptein, Ostwald, Favre și Walson și alții), ci doar să ating definiția.

Constatările lui Page și Keitle, făcând o medie a concluziilor din lecturile individuale:
p= 510152025% KC1
Kremere   15° s ^- = 10311106421098711340117O5
Gerlach   10316106491099411351—
Schiff   1031210653110031136611741
Kohlrausch și Grotrian10314106471099111346—
Bender   1030610634109781133711689(Sorby)
Nicole   10318106551100111354—
Thomsen   1031610651109951134911721(Pedge și

Keithley)
Medie 1031310647109931134911714
Parabola 1031410647109921134811715
15°= 65.667.870.172.374.6
Pentru 25% au fost luate datele lui Page și Keitley (§ 25), care au observat că pentru c = 32,88 și 33,06, adică pentru p = 24,74 și 24,84%, 15 6° 1 ' í0
densitatea 15 β0 = 1,17158 și 1-.17182, și deci s-^- = 1,1706 la /7 = 24,79% și deși la 15 ° soluția saturată nu ajunge la 25%, este fără îndoială că soluțiile suprasaturate (cel puțin temporar) nu se disting prin proprietăți precum densitatea, presiunea vaporilor etc., de cele nesaturate și, prin urmare, expolarea este posibilă, iar pentru aceasta am luat
25% 11721.
Totalitatea datelor medii este complet exprimabilă printr-o parabolă:
5^ = 9992 + 63,29r + 0,2260/?2. KG1
b? S
Derivata la 0% sau A pentru KC1 = 63,29 este mai mică decât pentru NaCl = 71,17, dar derivata a doua, sau B, este mai mare: pentru KC1 = 0,226, pentru NaCl = 0,214. Primul depinde în mod evident de faptul că KCl, ca și compușii de potasiu în general, este mai ușor decât NaCl și compușii de sodiu corespunzători. ȚaK, densitatea NaCl este mai mare de 2, iar KS1
la 25θ/0 = 74,
care dă la

ds
mai puțin și anume aproximativ 1,9. Dacă înmulțiți la 0% pentru NaCl cu greutatea parțială, obțineți 4164 - un număr mai mic decât pentru KC1 = 4715; aceasta înseamnă că soluțiile slabe echivalente de KC1 sunt mai grele decât aceleași soluții de NaCl. Raportul analogilor ar fi câștigat mult în claritate dacă ar fi cunoscut oud. soluții în greutate de clorură de rubidiu și cesiu. Informații despre unele săruri ale acestor metale vom întâlni mai târziu, dar studiul soluțiilor (RbCl și CsCl) de cloruri metalice este de dorit, mai ales că pentru mulți s-au stabilit bătăi. greutăţi cu un grad ridicat de rigoare. Raportul dintre analogi poate fi clarificat cel mai bine prin compararea soluțiilor de CaCl2, SrCl2 și BaCl2, la care ne întoarcem acum.
§ 120. După Kremers (Pogg. Ann., 99, 25, 1856; 105, 360, 1858), soluțiile de clorură de calciu reprezintă următoarele densități și expansiuni, numărând
densitatea și volumul apei la 19,5° = 1:
C = 6,9712,5823,3336,3350,6762,90
19,5° d Ï93θ = 1,05451,0954. 1.16811.24691.32341.3806
P = 6.5211.1718.9226.6533.6238.61
19,5°
19,5° 0o 40°60°80°100°P
¿ = 1,0852 v = 0,995411,007181,01615
1,026821,0391110,1
1,1652 37579116722670377218,6
1,2447 26083917282691371026,4
1,3094 17989418012755375832,5
1.3760 -94918872853385038.2

De aici, după aceleași calcule care au fost făcute în mod repetat mai devreme, obținem conform lui Kremers:
P = 51015202530350/0
19,5° s 19,5° „ 1.04111.08461.13051.17901.22981.28321.3389
s0 - s15 = 243747576878,88
s15 - 5 30 = 435057657280881
1 Schimbați bpm greutatea cu temperatura pentru soluțiile de CaCl2 crește aproape strict proporțional cu procentul de CaCl2, iar pentru o soluție aproape de saturată, devine aproape aceeași la toate temperaturile, adică atunci St = SQ - Kt. Observațiile lui Gerlach sunt mai puțin armonioase.

Gerlach (Spezifische Gewichte der gebrăuchlichsten Salzlõsungen, 1859, pp. 13, 99) oferă următoarele definiții ale densităților, care secară peste Kremers:
P= 5 101520253035% Cad'2
15° • 150 = 1,04259 1,086951,133601,182221,233651,287891,34430
Prin interpolare pentru 40%, Gerlach d-1,4033.
Extensia este definită de Gerlach de mai multe ori, iar media el însuși a dat rezultatul prin interpolare, considerând volumul la 0° = 1.
Calculăm de acolo \$0\$16 și \$15\$zo·
CaCP t = 15°30°60°80°100e80 ®15814 - 5zo
P = 10% 1,00221,00751,02051,03141,04293150
20 1.00431.00961.03051.03391.04325162
30 1.00521.01141.02521.03481.04476779
40 1.00651.01361.02801.03771.04729297
Mediile ajustate 0-15 USD și 15-30 USD sunt date atunci când sunt rezumate toate datele.
G. Schiff (Lieb. Ann., 107, 293, 1858) dă:
% GaGl26H2O = 80,70 53,8035,8826,9017,948,97
18.3° jg βo== 1 "3950 1.24551.15691.11551.07381.0368
sau GaGl2, p= 40.90 27.2718.1913.639.094.55
Favre și Walson (S.g., 79t 968,1036,1874) expres concentrații de N echivalenți gram ai sării cristaline CaC126H2O, cântărind 109,5 g la 1000 g de apă, și arată că această sare are sp. greutate 1,697 și anhidru 2,127. Aduce 15°
% CaC12 \u003d p și bătăi. greutate, corectată pentru cântărire în aer:
N 24,3° 24,3°PN24,3° 24,3°PN24,3° 24,3°P
1 1.0415.0251.15717.9391.22925.16
2 1.0769.1161.17920.08101.24226.49
3 1.10612.5471.19821.96111.25527.69
4 1.13315.4382.21423.65

Aducerea tuturor datelor
15°
La
interpolând, obținem:
Și
% CaC12 = 5 10152025303540
Kremere 1040510841113021178912299128341339314002

Gerlach 1041710860113261181212326128681343114021
Schiff 1039910814112721173512223127361326913838
Favre 104001083311294117691228112804——
Medie 1040710841113031178912294128271338613984
Parabola 1040510842113031178712296128281338313963
ds dp = 85.089.894.599.3104.0108.8113.6118.3
ds ́IT = -2,2-2,8-3,4-4,0-4,6-5,2-5,7-6,31
s0 - s15 = 2334465666758594
s15 - s30 = 4350576472808795

Datele lui Kremers sunt mult mai slabe decât restul, încât la determinarea mediei i-am dat o greutate dublă față de Gerlach, iar datele lui Schiff și Favre jumătate față de Gerlach. Mediile obținute aici, în ciuda solubilității considerabile, satisfac și o parabolă:

s^ = 9992 + 80,24p + 0,4760p2. Cad2

În comparație cu KC1, ambii coeficienți A și B la p și p2 s-au dovedit a fi mari, iar în comparație cu MgCl2, coeficientul A este mai mic (pentru MgCl2 = 81,3), B este mai mare (MgCl2 = 0,37), exact la fel ca

1 Când am tipărit acest capitol, am luat cunoștință de noile definiții ale lui MacGregor (§ 145) pentru soluțiile slabe de CaCl2:
p= 0,191 0,3810,5700,7590,9471,320
9 5°
d d^- = 1,00168 1,003171,004651,006151,007651,01050
9,5°
Prin urmare, pentru p = 1,32 la s = 1,01027. Pentru apa ud. greutatea de la 9,5° la 15° se modifică cu -6,2, pentru o soluție care conține 5%, cu 9,0 și, prin urmare, 15° pentru p = 1,32 modificare = -6,9, prin urmare, conform observației s "40" = = 1,00958 și conform parabolei 10098.

58*

KC1 (L = 63,3, V = 0,23) se referă la NaCl (L = 71,2, V = 0,21), probabil pentru că Ca:K = Mg:Na, sau Ca:Mg = K:Na,
în greutăţile atomice şi sistemul periodic
care se exprimă
elemente. Dar există și o mare diferență: derivatul NaCl este mai mare decât cel al KSI, de la apă la saturație, în timp ce cel al MgCl2 este mai mare decât cel al CaCl2, doar lângă apă, adică în soluții slabe,
ds.
iar la spate puternic, de exemplu, la 30°/o pentru MgCl2 ^ = 103,6, pentru CaCl2 = 108,8; derivați ai ambelor săruri și, în consecință, bătăi. greutățile soluțiilor lor (deoarece constanta parabolică este aceeași) echivalează cu aproximativ 5°/0, pentru KCI și NaCl aceasta Nu.

Consider că nu este de prisos să acordăm atenție faptului că pentru sarea cristalină CaCl2-f-6H2O (p = 50,69), expulând parabola, se obține sp. greutate 1,528, iar conform lui Favre și Walson densitatea sa în formă solidă este de 1,697. Mărturia altor cercetători este aproape de aceasta. Kopp (Lieb. Ann., 93, 129, 1855) dă o densitate de 1,612 pentru sare solidă la 10 °, volum, dacă la 0 ° = 1, la 10 ° = 1,0029, la 29 ° e = 1,020, prin urmare, atunci sarea solidă are o densitate de 1,585. Topindu-se la această temperatură, sarea dă un volum de 1,118, prin urmare, densitatea sa este de 1,447. Această densitate este deja mai mică decât cea calculată (dar și temperatura este mai mare), ceea ce arată, poate, aplicabilitatea parabolei calculate la CaC126H2O.

Pentru p = 100 sau pentru $CaCl_2$, parabola va da o densitate de 2,278, în timp ce Favre și Walson da 2,127, Schroeder 2,216, care nu este departe de calculul pentru parabolă. Prin urmare, putem presupune că aceeași parabolă este aplicabilă pentru toate soluțiile de $CaCl_2$ în apă. Între
cu atât mai mult aceste corpuri sunt interconectate într-un compus cristalin, cu punct de topire scăzut, definit. Acest lucru ar da motive să credem că
toate combinațiile definite constituie fețele diferitelor parabole, dacă nu ar exista aici o singură aproximare grosieră. De fapt, dacă este încă posibil să se admită aplicabilitatea parabolei găsite la CaC126H2O, atunci limita de aplicabilitate trebuie să aștepte tocmai aici. Pentru p = 100, parabola dă un număr mai mare decât experimentul pentru $CaCl_2$. derivare parabolica rel.

tinde spre o stare lichidă, iar sp. greutate $CaCl_2$ la solid și în trecerea la stare lichidă sp. greutatea trebuie să scadă, adică să se îndepărteze mai mult de calculul parabolic. Această considerație elimină motivul de mai sus pentru a ne îndoi că anumiți compuși se află în pragul parabolelor. Dar o rezolvare completă a problemei poate fi atinsă aici cu ușurință prin definiții noi, cât mai precise, ale ud. greutatea soluțiilor puternice de $CaCl_2$ la temperaturi mai mari de 29°. Astfel, la 80° se pot obține soluții care conțin 60% sare. Dacă este adevărat că anumiți compuși alcătuiesc fețele parabolelor, atunci aproximativ 50,69% ar trebui să se afle pe fața a două parabole, tocmai pentru că CaC126H2O este un compus definit fără îndoială, iar conținutul său în soluții cu greu poate fi pus la îndoială, deși este foarte probabil că substanța topită CaC126H2O conține deja conexiune descompusă semnificativ. Dacă adăugăm aici verificarea și extinderea observațiilor lui Guthrie (Phil. Mag., 1875 și 1876) asupra a doi (36,45% la -37° și 28% la -27,5°, adică aproximativ 10 și $16H_2O$) criohidrați de clorură de calciu, atunci va deveni evident că formularea corectă a întrebării este posibilă numai cu noi observaţii menite să determine efectul temperaturii asupra modificării sp. greutate. În acidul sulfuric, anumiți compuși se manifestă prin modificări ale sp. greutățile sunt ascuțite, în alcool este foarte slab, dar pentru acesta există multe definiții precise și verificatoare în întreaga scară a solubilității. Pentru soluțiile de $CaCl_2$, nu ne putem aștepta la caracteristica de claritate a acidului sulfuric și nu există definiții exacte și consistente.Astfel, pentru 35% sp. greutatea este dată de la 13269 la 13431, diferența (162) este de o sută de ori mai mare decât eroarea posibilă pentru soluțiile alcoolice. Și, prin urmare, fără o serie de definiții noi de o acuratețe considerabilă, este imposibil să ne așteptăm aici la o certitudine a judecății, similară cu cea pe care am obținut-o în soluțiile de alcool. Concluzia medie este doar puțin mai fiabilă decât determinările individuale, dar nu poate elimina erorile acestora și, în plus, concluzia medie pentru soluțiile slabe este mult mai precisă decât pentru cele puternice și aici sunt de mare interes.

Un studiu comparativ al soluțiilor de $MgCl_2$ și $CaCl_2$ este de mare interes deoarece ambele săruri sunt descompuse în mod inegal de apă,

iar în soluțiile slabe de $MgCl_2$ ar trebui să se aștepte la prezența unui număr mai mare de particule de HC1 libere decât în aceleași soluții de $CaCl_2$. Studiind amestecurile de soluții ale ambelor săruri cu acid clorhidric, este posibil să se găsească o explicație pentru cele de mai sus atunci când
aliniere
derivate . Daca solutia
amestecuri acide
cu o soluție de bază și sare, apoi are loc o expansiune (§ 7), adică o scădere a sp. greutate, prin urmare, cu cât are loc mai multă descompunere a sării de către apă, cu atât ar trebui să fie mai mare densitatea [56]. Și așa se dovedește: sarea de magneziu din soluții slabe este mai densă decât sarea de calciu. Odată cu scăderea masei de apă, numărul de particule libere de acid și bază scade și influența greutății parțiale și a proprietăților sărurilor intră în joc și, prin urmare, soluțiile de $MgCl_2$ devin comparativ (la același p) cu $CaCl_2$ mai usor.
Aceste câteva considerații, exprimate doar sub formă de indicii, arată ce complexitate a relațiilor rămâne de elucidat prin cercetări ulterioare. Prin hotărârea de a nu evita indicațiile și aluziile, mă refer, în primul rând, să facilitez cercetările viitoare
calea explorării și, în al doilea rând, ca să spunem așa, să te justifice, din moment ce nu se poate stăpâni munca care urmează și tot ce se poate face este să eliberezi calea pentru alții și diferite laturi care sunt adesea trecute cu vederea, dacă se poate, să nu le piardă din vedere. Când KCl sau NaCl sunt dizolvate în apă, multe aspecte ale materiei rămân aceleași ca atunci când $MgCl_2$ sau $CaCl_2$ sunt dizolvate, dar altele devin diferite. Comparația este posibilă și odată cu ea trebuie să apară generalul, dar particularul, particularitatea, chiar și individualitatea, nu trebuie uitate. Numai de la combinarea unui principiu comun cu particularitățile individualității ne putem aștepta la o înțelegere a așa-numitei naturi moarte, așa cum a fost de mult timp clar pentru un organizat și așa cum înțelege oricine în legătură cu treburile umane, unde principiile comune ale umanitate, naționalitate, statulitate, familie etc. combinate în toate cu in-

diferențe de sex, vârstă, temperament, forță, sănătate, educație și chiar doar o dispoziție de moment. Mortul nu este la fel de mort pe cât îi face oamenii, conform legendei, să admită gândul primar și mândru clasic. Mișcarea pătrunde peste tot și peste tot, iar odată cu ei atât generalul, cât și individualul. Știința naturii secolului curent este impregnată cu acest principiu de bază. Când se examinează particularitatea soluțiilor și individualitatea clorurii de calciu, nu trebuie uitat acest lucru, ci, dimpotrivă, ar trebui să o folosim pentru a, pornind de la individ și de la particular, să pătrundă treptat în domeniul generalului. Este imposibil să-l dezvolti singur. Inutilitatea a fost dovedită de istoria gândirii filozofice. Numai individualitatea înțelegerii și posesiunii nu dă, deși cunoașterea crește. Cunoașterea, chiar și cunoașterea extinsă, nu este principiul de viață al științelor, ci doar materialul lor. Spiritul lor este însuflețit de înțelegerea comunității. Acest gând nu mă părăsește atunci când intru în detalii referitoare la soluțiile unor substanțe individuale, dar nu sunt măgulit de impulsurile de a ajunge la general, ci încerc doar să nu ascund în detaliu, să nu șterg, ci să subliniez,

acolo unde este posibil, la asemănarea generalului, confundat cu particularul .

§ 121. Pentru clorura de stronțiu Kremere (§ 120) dă:

c= 9,8120,1230,5741,0451,69
d 19,5° 19,50 — 1 08231.16321.24011.31141.3816
p= 8.9316.7523.4229.1034.08
19,5° 19,5° 0°40°60°80°100°P
d - 1,1046 V = 0,995491,007331,016551,027591,0403211,3
1,2059 37780717282773394320,6
1,3014 28485017672771387328,4
1.3823 -87517982790385034.1

De aici găsim prin metodele descrise mai devreme:

% SrCl2 = 5101520253035
s0 - 515 = 21334555657381
s15 ~ 30 USD = 41495765727986
ds dT15°= -2,1-2,7-3,4-4,0-4,6-5,1-5,6

Aici, ca și pentru CaCl2, odată cu creșterea p creșterea este aproape rectilinie sau este exprimată ca o parabolă foarte plată. Dar modificarea densității cu temperatura și în mărime este aproape aceeași ca pentru soluțiile de CaCl2 de procent egal. Ulterior, mi se pare, va fi relativ ușor de găsit legitimitatea generală a influenței temperaturii asupra densității soluțiilor și dacă acum mă mărginesc doar la note superficiale referitoare la acest subiect cel mai interesant, este doar pentru că nu Nu vreau să complic sarcina deja dificilă a studiului meu, care are obiectul schimbării densității soluțiilor cu o modificare a compoziției.

15°
Gerlach (§ 120) dă densitățile d la:
5 1015202530%
15°
¿_ = 1,04533 1,092871,143871,198901,258061,32199

Favre și Walson (§ 120) au exprimat compoziția prin numărul N de echivalenți gram (se consideră = 133,5 g) a sării cristaline SrCl26H2O la 1000 g de apă și calculăm /? = % SrCl2:

N 24,7° 24,7°PN24,7° 24,7°PN24,7° 24,7°P
0 1.000041.20720.781.33030.8
1 1.0637.051.24323.891.35432.5
2 1.11812.661.27526.5101.37634.0
3 1.16617.071.30427.3I1.39635.4

Pentru
anhidru 3,035.
sare de cristal ei
da
densitate
1.932, pentru

Kohlrausch și Grotrian (§ 119) au definit:
p — 4,68 9,9715,0022,14% SrCl2
s = 1,0413 1,09281,14521,2276
t= 18,2° 18,5°19,2°17,7°

După ce mărturiile cercetătorului sunt comparabile în toate privințele,

15° TV și interpolând separat numerele lor, obținem pt
(în gol) următoarele bătăi. greutăți:
P = 51015202530
Kremere 1.04291.09121.14261.19801.25611.3269-
Gerlach 1.04441.09191.14291.19791.25701.3208
Favre și Walson 1.04361.09181.14201.19831.25551.3208
Kohlrausch și Grotrian1.04481.09421.14671.20441.2639—
Medie 15° ~4õ =10439109231143511996125811322 8
Parabola 10438109211144011997125901321 9
ds S715°=92.9100.2107.6114.9122.2129.6
Batai medii ponderi în gradul de eroare, care este al lor
stvenno, sunt exprimate printr-o parabolă
= 9992-1-85,57r 4-0,733/>2. SrCl2
Și aici eterogenitatea cercetătorilor este atât de mare încât concluzia trebuie să conțină o eroare de cel puțin +20. O astfel de eroare este în esență mică, deoarece corespunde aproximativ cu 0,2°/o, dar este importantă pentru setarea coeficienților parabolici (§ 86), deoarece mărimea lor este proporțională cu eroarea bătăilor. cântare. Ținând cont de acest lucru, este încă evident că parabolele A și B cresc foarte clar la trecerea de la CaCI2 la SrCl2; deosebit de importantă este creşterea coeficientului B la p2.
§ 122. Pentru soluțiile de clorură de bariu, Kremere a determinat (Pogg. Ann., 99, 25, 1856 și 100, 394, 1857):
c= 8,88 18,24
19 5°
= 1,0760 1,1521
p= 8,16 15,43
27,53 35,44
1,2245 1,2837
21,59 26,17% VaRV

C 0o40°60°80°100°P
11,7 V = 0,99597I.007151,016471,027771,0409810,5
24.2 4237971732282340691 95
35,3 -8471793285340432 6,1
Gerlach (§ 120) a determinat densităţile şi extensii:
fP = 510152025% BaCl2
15° d = 1,045841,095081,148461,206111,27017
Pentru expansiunea soluției 10°/0-a, am obținut: 0°=1, 18,5° = 1,0037, 27,5°= 1,0066, 50,5°= 1,0158, 100°=1,0443.
Pentru o soluție de 20%: 0° = 1, 50,25°= 1,0205, 51,25° = 1,02082, 100° = 1,0472, ceea ce corespunde cu: St=SQ (1 - 0,000345g - 0,000001052).
Valorile medii de $0 - $1v și $15 - $30, calculate din datele lui Kremers și Gerlach, au dat, după ajustare, concluzia dată mai jos când sunt rezumate împreună cu bătăi. cântare.
G. Schiff (§ 120) a exprimat compoziția prin conținutul de sare cristalizată BaC122H2O:
% BaCI22H20 = 31,53 21,02
21 5υ
d^ = 1,2878 1,1770
14.01 10.51
7.00

3,50
1,1123   1,0816 1,0531 1,0261
.Kohlrausch și Grotrian (§ 119)
determinat:
p= 5,25
3^- = 1,0473
t = 15,8°
9,91
15.08
23,56% BaCI2
1,0934
1,1488
1,2511
16,7°
16,5°
15,7°
Bender (§ 119) compoziţie
exprimă în termeni de q' (§ 14)
g' = 0,5
15°
s = 1,0895
p=9,54
1,1780
17.65
1.5
1,2647
24,66% BaCI2
1

De aici, corectând și interpolând, obținem:
% BaCI2   P = 510152025
Kremere   15° 5 =1.04431.09381.14751.20561.2679
Gerlach   1.04501.09421.14751.20511.2691
Schiff   1.04361.09201.14451.20121.2621
Kohlrausch și Grotrian1.04501.09481.14881.20691.2691
Bender   1.04491.09441.14771.20491.2658
Medie   1.04461.09381.14721.20471.2668
Parabola   1.04451.09391.14731.20481.2664
ds ¿715° =94.7102.8110.9119.1127.2
„0 - „15 = 1830425365
„15 - „30 = 4249576573
ds dTlõ° =—2,0—2,6—3,3—3,9—4,6
Bataie medie greutatea este exprimată într-o parabolă:
= 9992 + 86,56/7 4-0,813/A
BaCI2
pentru CaCI2 sau
Concordanța acestei parabole cu datele este mai mult decât
SrCl2, dar aici observațiile cercetătorilor individuali diferă mai puțin între ele decât pentru sărurile numite, astfel încât devine evident că acordul observațiilor presupune acordul calculului cu concluzia medie, iar acest lucru întărește convingerea .
exactitatea ipotezei de dreptate.
Parabola BaCl2 este mai aproape de SrCl2 decât SrCl2 este de CaCl2, așa cum am văzut pentru soluțiile de HJ și HBt în comparație cu HCl (§

102). Acest lucru se exprimă prin faptul că la trecerea de la $SrCl_2$ la $BaCl_2$, ambii coeficienți A și B la p și pa cresc, deși într-o măsură mai mică decât la trecerea de la $CaCl_2$ la $SrCl_2$.
Comparând între ele soluțiile a trei analogi apropiati precum $CaCl_2$, $SrCl_2$ și $BaCl_2$, observăm că, cu un procent egal, soluțiile acestor săruri sunt cu atât mai grele, cu atât greutatea parțială a sării este mai mare. Pentru a înțelege relațiile care sunt aici

există, vom recurge la două metode: în primul rând, comparăm
ds
apă și, în al doilea rând, comparăm bătăile. greutate . solutii echivalente:
Pentru CaCI2 = 80,24+0,952/
„SrCl2 = 85,57 4-1,466/”
* BaCl2 = 86,56 + 1,62 br
Derivații $CaCl_2$ și $BaCl_2$ sunt echivalați (liniile drepte A-]-2Bp se intersectează) la p = -9,38, când 72,31. Direcția pentru $SrCl_2$ este foarte apropiată de cea când punctele de intersecție ale tuturor derivatelor coincid. Prin urmare, mi se pare, putem concluziona că în coeficientul B (sau 2B) ar trebui să se caute o dependență care să distingă analogiile. Dacă 2B este împărțit la greutatea parțială a sării dizolvate, atunci obținem: pentru BaCI2 0,008, pentru $SrCl_2$ 0,009, pentru CaCI2 0,0086. Trebuie deci să ne gândim că valoarea coeficientului B în parabolele s = s0-} - Ap-\-Bp\, deși nu crește direct proporțional cu greutatea parțială, nu depinde de el în așa fel încât B de asemenea, crește odată cu creșterea greutății parțiale, conform cel puțin pentru analogi, ceea ce este indicat prin n în celelalte exemple precedente.
Dar comparația analogilor, fără nicio îndoială, va fi cea mai completă dacă luăm soluții echivalente, de exemplu - (15c \ la
CaC12 = 1,0236, $SrCl_2$ = 1,0364, BaC12 = 1,0489. Greutatea parțială a $SrCl_2$ este puțin mai mică (= 158) decât media (111 și 202, medie = 159,5) a greutății parțiale a CaCI2 și BaCI2, iar sp. greutatea soluțiilor de SrCl3 este puțin mai mare (1,0364) decât media (1,0362) din b.c. greutățile soluțiilor echivalente de $BaCl_2$ $CaCl_2$. Pentru tp = 30 de bătăi. greutate CaCI2 = 1,1498, BaC12 = 1,3028, medie 1,2263 și sp. greutatea soluției echivalente de $SrCl_2$ este din nou puțin mai mare decât [u] = 1,2303. Astfel, este evident că greutatea parțială și analogiile afectează foarte puternic ritmul. greutate, dar nu este direct, dar într-un fel complex depinde de ele. În acest caz, probabil că tocmai acele caracteristici individuale joacă un rol.

punți de elemente care fac compușii de stronțiu în multe alte privințe mai aproape de compușii de baritic decât de compușii calcaroși.
§ 123. Pentru clorura de zinc, observațiile lui Kremers (Pogg. Ann., 104, 133; 105, 360, 1858) au determinat modificarea densității cu concentrația și expansiunea a 4 soluții:
c = 19,5° d 19,5° - P = 16,7 1,1331 14,3138,8 1,2174 27,9556,3 1,3677 36,0292,4 1,5336
48,02%$ZnCl_2$
19,5° 19,5° 0° 40°60°80°100°
d = 1,1275 V = 0,993001,01012 1,022341,036581,05255p = 13,9

1,2466 99048 117324783931551925,7
1,3869 98943 122425373962549537,5
1,5551 98906 123725283912536250,8
Procentul pentru soluțiile utilizate pentru a determina expansiunea determinată prin interpolarea datelor anterioare. Interpolând datele Kremers, obținem, iar pentru ds
se aplică concluzia și regulamentul:
P = 1020304050% ZnCl2
s0 - s15 = 3471100118135
515 - s30 = 6391HO129148
ds-di 15° = -3,2-5,4-7,0-8,2-9,4
15° s 40 = 109121189012954141941 5468
Pentru expansiunea soluțiilor de ZnCl2 există încă o observație veche a lui Frankenheim (Pogg. Ann., 72, 422, 1847). Volumul la 0°=1, sp. greutate la 0°= 1,3632 și, judecând după datele lui Kremers, această bătaie. greutatea corespunde la 34,7% ZnCl2. Frankenheim dă următoarele volume: 20° = 1,01140, 40°= 1,02385, 60° = 1,03736, 80°= 1,05193, 100° = 1,06755. Prin urmare, ud. greutate 0°= 13632, 20° =13480, 40° =

= 13315, deci s0 - sl5=113; s15-s30120; ^15° = - 7,8. Acest număr este foarte apropiat de cel care pentru 34,7% ar trebui luat conform datelor lui Kremers și, prin urmare, în legătură cu extinderea, mărturia lui ar trebui considerată apropiată de realitate. Dacă le comparăm cu datele pentru soluții de BaCI2 (și nu sunt departe de SrCl2 și CaCI2), atunci la același procent există mult mai mult. Dacă comparăm cu aceleași bătăi. greutăți, atunci excesul de ZnCl2 va fi și mai semnificativ, și anume, soluțiile de ZnCl2 își schimbă bătăile. greutăți cu o temperatură aproape asemănătoare acizilor - sulfuric, azotic și clorhidric - aceleași bătăi. greutăți (§ 103). Acest lucru este cu atât mai remarcabil pentru că am observat de mult apropierea oud-ului. volume și multe proprietăți ale compușilor corespunzători ai zincului și hidrogenului („Volume specifice” și „Fundamentals of Chemistry”).
[57]
Cât despre schimbarea ritmului. greutate cu o modificare a compoziției %, atunci nu cunosc decât definițiile lui Long (Wied. Ann., llf 37, 1880), în care sunt indicate toate datele necesare. Sunt 15°
se referă la , dar sunt date cu doar trei zecimale:
p= 2,5 4,8910,0020,0029,8640,0058,88%ZnCl2
15°
s - = 1,024 1,046 1,0941,1901,2971,4231,728
Diferențele față de Kremers ajung la -(-40 și, prin urmare, este necesar să se țină cont de alte date, deși furnizate mai puțin precis. Van der Willingen (numerele lui sunt luate de mine din Tabellen lui Landolt, 213, 1883, observațiile datează din 1867-1869), la determinarea indicelui de refracție, pentru soluții de clorură de zinc, rezultă:
P= 35,98
26,6°
-70-= 1,35949
31 mai
24,6°
-ir= 1,30045
23,00% ZnCl2
26,4°

-7B-= 1,20930

15°

Turnare la (1.3501, 1.2935 și 1.2014) și interpolarea chiar de la -15°
Explicând părțile, obținem pentru —ξ—:
20% = 11.678; 30% = 12809 și 40% = 13964.

Toate ud. ponderile au ieșit mai puțin decât cele ale lui Kremers și, prin urmare, sunt și mai îndepărtate de numerele lungi, care sunt mai mari decât Kremers.

Wagner (Wied. Ann., 18, 259, 1883) și B. Sreznevsky (ZhRFKhO, 242, 1881) oferă date, dar nu indică la ce temperatură sunt date densitățile. Wagner spune direct „la temperatura obișnuită” și, prin urmare, cred că cel mai apropiat lucru este 17 5 ° pentru a accepta faptul că ambii observatori dau densități la -jygõ·

Date Wagner:

p = 33,752 d = 1,3431 (1,3429)
23,487 1,2288 (1,2285)
15,334 1,1459 (1,1454)

Datele lui Sreznevsky:

p = 82,832 d = 2,2398 (2,2385) 45,844 1,4797 (1,4791)
19.847 1.1799—

Aducând 1 la - și interpolând, obținem:

20 304050% ZnCP
15° s ^0 =11922 13000——Wagner
11816 128921406015405Sreznevski

Numerele ambelor reprezintă diferențe de aceeași ordine ca de la observatorii anteriori. Dând toate observațiile la fel greutatea curentă, obținem:

P= 10 20304050% ZnCl2
15°
Bataie medie greutate= 10926 11841129281411215544

Dar o astfel de concluzie suferă de o mare neuniformitate a erorilor și, după diferite încercări, a găsit-o imposibil

1 Date pentru 82% reduse la -

expunând observaţiile lui Kremers.

pentru a satisface totalitatea datelor cu o singură parabolă, am ajuns la concluzia că este necesar să ne bazăm pe o observație a lui Kremers, adăugând la acestea pentru soluții slabe observațiile lui Ostwald (J. pr. Ch. 16, 345, 1877) . El dă pentru

1 20°
soluție care conține 3,40% ZnCl2, volum j = 0,969286 la » 15°
de acolo la s-^- = 10309. Împreună cu datele Kremers pentru 14,31% 15°
-£θ- = 11332 obținem o parabolă pentru soluții slabe:

SȘ-= 9992 4-93.12p 4-0.0367p2, ZnCl2(I)

care dă numere mai mici decât cele ale lui Long (de exemplu, 2,5% este 1,0225, iar Long este 1,024), dar nu departe de el și, în plus, toate numerele lungi sunt mai mari decât Kremers, van der Willingen și Sreznevsky.

Pentru 20%, parabola (I) dă 11869, bătăi. greutatea este apropiată de cea observată, dar pentru 30% este de 12816, sp. greutatea difera prea mult de cea constatata dupa Kremers (12 954), si de aceea consider, pana nu mai exista date perfecte, este necesar sa accept ca parabolele (I) si (II) sunt limitate la compusul $ZnCl_230H_2O$ = 20,12%. Pentru 15° conform (I) $-£3-=11880. Luând acest număr și numerele Kremers pentru procente mai mari, obținem:

$ = 9992 4- 82,53p 4- 0,563/>2,ZnCl2 (II)

dar, desigur, gradul de precizie al parabolei (I) și (II) nu este mare și sunt necesare noi observații precise. Judecând după parabolele găsite,1 soluțiile de $ZnCl_2$ sunt foarte asemănătoare cu soluțiile de LiCl prin aceea că la început derivata se modifică ușor, apoi crește rapid și, în plus, măsura creșterii, determinată de coeficientul B (derivata a doua a lui s cu față de p),

1 Cu toate acestea, nu există nicio asigurare că cercetările ulterioare nu vor duce la o parabolă generală apropiată de (II), deoarece soluțiile slabe au fost studiate puțin.

y ZnGl2 este mai mare decât cel al $MgCl_2$ (B = 0,37) și $CaCl_2$ (B = 0,46), dar mai mic decât cel al $SrCl_2$ (B = 0,73) și $BaCl_2$ (B = 0,81), ceea ce este în concordanță cu greutățile atomice ale elementelor sau cu sărurile cu greutate parțială. Imperfecțiunea datelor nu permite posibilitatea de a supune parabolele derivate din acestea la o comparație strânsă și tot ce se poate face, mi se pare, este să colectăm masa de material existentă și să facem posibilă vizualizarea imagine generală a relațiilor și acele detalii lipsă, a căror dezvoltare poate ajuta la clarificarea chestiunii.

§ 124. Date Cremers (Pogg. Ann., 104, 133, 1858) pentru ud. greutate soluții de clorură de cadmiu: 1

c = 13.026.941.155.872.5

19,5° 19,5° ” 1.10631.21061.31001.40601.5060

P = 11,521,229,135,842;0

Grotrian (Wied. Ann., 18, 177, 1883) a determinat ritmul. greutate, de la

rulment la 4° apă și gol:

P => 0,849 5,0110,0414,94% $CdCl_2$

17,44° = 10063 17,07° = 1044017,12° = 1092617,23° = 11439

20,44° = 10056 25,50° = 1041825,51° = 1089825,49° = 11410

ds -^-=-2,3 -2,6-3,3-3,5

p — 19,80 29,9740,1349,51% $CdCl_2$

17,11° = 11987 16,22° = 1331116,15° = 1491216,24° = 16719

25,45° = 11952 23,46° = 1327223,46° = 1486223,46° = 16655

ds -5,4—6,8—8,8

1 Kremers are observații asupra expansiunii (Pogg. Ann., 105, 360), dar întâmplător nu am originalul la îndemână.

Prin urmare, aducând κ-^θ-, interpolând și ajustând, rezultă:

P =: 1020304050% CdCI12

Kremere 109081196713211147401649 7

Grotrian 15° 4° „10930120181332214892168 17

Medie 109191199213266148161166 57

Parabola 1092911990132621483616652

ds dp100IZ145170194

ds ¿r20°=-3,3-4,4-5,5-6,5-7,7

ds-2,6-3,8-5,0-6,2-7,4

Deși toate numerele Grotrian sunt mai mici decât Kremers, așa cum a observat deja Grotrian, diferența crește proporțional cu conținutul de sare și, prin urmare, în mod evident, depinde de analiză sau de soluția inițială. În derivarea parabolelor, locul intersecției lor pentru ambii cercetători iese între 20 și 30% și, ghidat de rezultatul mediu, m-am gândit să evit erorile într-o măsură mai mare decât permițând numărul unuia dintre observatori. Aici, ca și în cazul $ZnCl_2$ și LiCl, o parabolă nu este suficientă, iar locul intersecției lor trebuie recunoscut la $CdCl_2 30H_2O$ = 25,31% (Cd = 112). Pentru concentrații mai mari:

$ ^ = 9992 + 72,7r + 1,21r2. $CdCl_2$(II)

Potrivit acestuia, pentru 25,31% "=12607. Luând acest număr, obținem pentru cele mai mici concentrații:

$ = 9992 + 86,88r + 0,650r2.$CdCl_2$ (I)

1 Diferența dintre Kremers și Grotrian corespunde la 40% $CdCl_2$ în bpm. greutate 76,

și ca procent de 0,4%.

Biblioteca „Runpverse”

GL. VII § 125. $HgCl_2$

931

Cel mai notabil aici este rata mare de creștere a pro-ds derivat care trece de la 87 la 0% la 194 la 50°/o, i.e. se dublează. Am văzut o creștere atât de semnificativă a HJ, care, la fel ca $CdCl_2$, are o greutate parțială mare. Dar pentru clorura de bariu este chiar mai mare, cu toate acestea, valoarea lui B este mai mică. Demn de atenție este și faptul că soluțiile de $CaCl_2$, $SrCl_2$ și $BaCl_2$ sunt exprimate printr-o parabolă, iar *$ZnCl_2$ și $CdCl_2$, ca și LiCl, cu două, cu înclinații diferite ale derivatului sau cu derivate secunde diferite (B). Și de altfel, atât în soluțiile menționate, cât și pentru HJ, NHO_3, și multe altele (dar nu pentru toate), parabola cea mai apropiată de apă are o valoare numerică R mai mică decât cea care o urmează. Deoarece Mg prezintă multe analogii cu Zn și Cd, m-am uitat din nou la datele pentru soluțiile de $MgCl_2$ pentru a vedea dacă nu au proprietatea, ca $ZnCl_2$ și $CdCl_2$, de a forma o parabolă cu $MgCl_2 30H_2O$ și alta pentru soluții mai puternice. Această compoziție corespunde cu 14,66% $MgCl_2$, dar înainte și după modificarea de 15% a sp. greutățile soluțiilor acestei săruri nu prezintă semne de nicio modificare, forțând recunoașterea a două parabole.

§ 125. Mercurul, deși îndepărtat ca greutate atomică, este totuși un analog indubitabil al zincului și cadmiului și, prin urmare, vom lua în considerare acum datele pentru soluțiile de diclorură de mercur $HgCl_2$ sau sublimat. Grotrian (§ 124) a dat următoarele observații,1 legate de apă 4° și de gol.

p = 0,229 1,0135,08

17,92° = 1,0008 17,55° = 1,007418,19° = 1,0444

20,24° = 1,0003 20,23° = 1,0069 20,72° = 1,0438

De aici deducem:

ds

19° = -2,2 -1,9-2,4

15°

= 10014 1007910451

1 Când în 1884 (ZhRFKhO, 17, numărul 2, conducta septembrie.) am făcut determinarea mea preliminară a densității unei soluții sublimate, nu am avut cunoștință de lucrarea lui Grotrian, realizată în 1883.
59*

În 1885, I. F. Schroeder (ZhRFKhO, 1885, septembrie duct.) în laboratorul meu a determinat compoziția soluțiilor de HgCl2 prin analiză și sinteză; bate ponderile au fost corectate în toate privințele, I. F. Schroeder a repetat definițiile și a exprimat rezultatul într-un tabel:
p= 1,22 2,4343,5784,75% HgCl2
0° ~^ = 1,01008 1,020351,030501,04070
10° 40 = 1,00990 1,020121,030221,04037
20°' 4^=1,00836 1,018531,028581,03868
30° 4^=1,00575 1,015871,025861,03592
De aici găsim:
15° « 4^=10093.0 10195.010295.710397.0
deci'-S15= 7,88,59,3,10,0
si5 s30 ~ 35.5 36.337.137.8
ds rfTi5°=-i 5 —1,6—1,6—1,7
Este evident că astfel de soluții slabe, precum clorura mercurică, reprezintă schimbări de temperatură apropiate de cele ale apei, pentru care $0-$15=7,1, $15-s30=33,9 și la 15°=-1,5. Pentru a compara citirile ambelor observații, facem calculul separat:
P= 1 -23
15°
Grotrian s 40" = 10078 1016610256
Tocator 10074.210159.210245.4
4 5% HgCl2
10349 10443
10332.4 10422.6
Întrucât contradicția mărturiei este întotdeauna într-o singură direcție, iar
Deoarece rezultatele lui I. F. Schroeder au fost repetate de mai multe ori și analiza soluțiilor (în special depunerea curentă) a fost repetă, atunci studiile sale ar trebui să fie preferate. Și conform lor
slÇ = 9991,6 + 81,6p + 0,94p2. , HgCI2

Coeficientul de la p sau A sa dovedit a fi aproape același ca pentru MgCl2 (81,3), dar B este relativ foarte mare (pentru MgCl2 0,37, aici 0,94).
I. F. Schroeder a investigat nu numai soluții apoase, ci și alcoolice de sublimat. Alcoolul luat pentru dizolvare avea ud. greutate:
0° = 8313,5, 10° = 8228,6, 20° = 8143,5, 30° = 8059,4.
Pentru solutiile obtinute urmatoarele batai. ponderi, pe care le atinge eroarea și poate depăși + 0,0002:
P = 22.4819.3215.9112.438.564.422Â01.23%
0° = 1.028540.995130.962030.930760.896560.863540.848430.83971
10° = 1.018430.985190.952290.921310.887690.854900.839880.83120
20° = 1.008320.975280.942490.911860.878880.846300.831410.82284
30° = 0.998150.965210.932880.902380.869820.837510.822670.81410

Nedorind să complic sarcina deja dificilă a acestui studiu, nu intru aici în considerare relația care există între soluțiile aceleiași substanțe în solvenți diferiți. O altă dată, poate, voi aborda acest subiect interesant.
§ 126. Pentru clorura stanoasă $SnCl_2$, datele lui Gerlach le cunosc doar din articolul său (Fresenius Zs. Anal. Ch., S), în timp ce originalul (Monatsschrift d. Gewerbevereins zu Coin, aug. 281, 1867) nu era disponibil pentru eu . Gerlach dă conținutul de p’ al sării de staniu cristalizate SnCl22H2O în 100 părți de soluție și densitatea la 15°, probabil conform metodei sale obișnuite, se referă la apă 15° și la gol. Deoarece 1 oră greutate de sare cristalină conține (Sn = 118) 0,84 $SnCl_2$, conținutul de sare anhidră este p = p' 0,84.
Y = 5 d'= 1,0331 10 1,068415 1,105020 1,144225 1,185530 1,230035 1,27,7940 1,3298
p' = 45 5055606570,7580
df = 1,3850 1,44511,51061,58231,65981,7452L83991,9455

Deoarece acuratețea definițiilor lui Gerlach nu este cunoscută și nu există alte date1, mă voi limita la a sublinia că datele nu sunt exprimate printr-o singură parabolă și trebuie acceptate cel puțin 2 parabole.
Gerlach (ibid.) dă și numere pentru soluțiile de clor staniu sau tetraclorura $SnCl_4$:
R—— 10 203040506070
¿15° = 1.082 1.1741.2791.4041.5561.7431.973
îmi sunt cunoscute în original. Gerlach dă la
Sudi4 2.234, care este aproape de alte definiții. În ceea ce privește aceste numere, se poate face doar aceeași remarcă ca și despre cele anterioare. Odată cu creșterea clorului, densitatea crește semnificativ dacă comparăm soluțiile corespunzătoare, adică care conțin aceeași cantitate de apă și metal pentru ambele săruri; Astfel, 100 g de soluție care conține 10°/o $SnCl_4$ conțin 9D g apă și 4,54 g Sn. Această cantitate de staniu corespunde la 8,65 g de SdCl1 22H2O și conține 1,39 g de apă, prin urmare, pentru a scoate doar 90 g de apă, trebuie să luați o soluție care conține 88,61 g de apă la 8,65 g de sare, care corespunde la 8,89 ° / 0 sare. O astfel de soluție are, conform lui Gerlach, o densitate de 1,061 și o soluție echivalentă de $SnCl_4$ de 1,082. O astfel de creștere a densității prin adăugarea de clor va deveni clar dacă acordăm atenție faptului că clorul lichid este mai greu decât apa (Faraday), iar adăugarea lui este însoțită de compresie.
§ 127._ Ne rămâne, din clorurile metalice, să raportăm date referitoare la compușii Mn, Fe, Go, Ni și Cu, ca fiind cei mai apropiati.
1 Numai Michel și Kraft (§ 4) au o indicație că, cu un conținut de 1333,038 "g de sare într-un volum care conține 1000 g de apă la 15 °, cu -15 °
se obţine o soluţie cu o densitate de j-g3- = 1,827055, iar cu un conţinut de 897666 g, densitate = 1,556934. Dacă presupunem că a fost luată sarea de staniu a lui Iyenno din compoziția SnCl22H2O, atunci prima soluție corespunde p' == 73%, iar a doua la 57,7%. Densitățile obținute diferă de cele observate de Gerlach deoarece, conform datelor sale, pentru 73% ¿ = 1,802, pentru 57,7 d = 1,549. Unde este motivul diferențelor mari, vor arăta doar cercetări noi.

analogi care dau saruri de RCl2 care trec in solutie. Pentru clorura de mangan MnCl2 există observațiile lui Long (§ 123):
p = 5,00   11,9914,98   19,9223,1028,51
s -I5- = 1,0457 1,10761,1379   1,18911,2246*1,2888
i = 14,5° 14,5 °   14,0° 14,5°14,0°14,6°
Pentru a reduce la 15°, au fost luate   numerele de ZnCl2 și apoi
analiza primita:
P = 5101520,25% MnC/2
15° ® 4o — 104561090411376   1189912457
Parabola = 104431091311403   1191312442
Deși observațiile nu arată o mare armonie, totuși se poate crede că o parabolă este suficientă:
s   = 9992 + 88,2p + 0,392/AMPCI2
Comparând cu MgCl2 (§ 117), se poate observa că ambii coeficienți A și B au crescut aproximativ în aceeași măsură. Pentru clorura de mangan există și observații ale lui Wagner (Wied. Ann., 18, 289, 1883), dar temperatura soluțiilor nu este dată, ci se spune doar că observațiile se referă la temperatura obișnuită:
p = 40,13 30,3315,658,01
¿ = 1,4530 1,33721,19631,0960
Aceste numere sunt mult mai mari decât ale lui Long și fără a cunoaște legile care guvernează densitățile soluțiilor, este imposibil să decidem care sunt numerele reale. Și fără acestea din urmă este inutil să intri în considerare detaliile. Același lucru trebuie spus despre multe alte date și, prin urmare, citându-le - de dragul completitățîi - nu mă voi opri asupra lor.
Pentru clorura ferică FeCl2 nu am întâlnit date în literatură, dar pentru clorură ferică FeCl3 sau Fe2Cl3 există două studii, dar foarte puține sunt de acord între ele.

Schult a dat în 1868 următoarele observații, al căror original nu îmi este cunoscut, și numerele pe care le-am împrumutat de la Gmelin-Kraut Chemie (ed. a 6-a, 3, 358, 1875). Nu spune ce temperatură a apei se presupune = 1 [58].
p = 49,61 4,8° = 1,56099,7° = 1,557514,6° = 1,554019,7° = 1,5497
41,00   4413438743614335
36,95   —384738243800
33.25   3381335933393317
24,79   2351233423182298
22.54   2140212921072090
16,60   1534152115071491
10.45   0939093009180901
4,65 ——0382—
2,70 ——0221—
Judecând după numere, trebuie să ne gândim că apa la 0° sau la 4°, sau la orice temperatură, și nu la aceleași temperaturi la care sunt date bătăile, este luată ca unitate. greutate. Numerele legate de 14,6°, traduse la 15° prin interpolare, au dat:
15° SchultParabola
p=5 s=1041010405
10   1086010852
15   1133511331

20 1184011843
25 1238812388
15° SchultParabola
p = 30 s = 1295812966
35 1356313577
40 1422014220
45 1490514896
50 1561015606

Numerele Schulte sunt atât de subțiri încât dau o parabolă: 1
s^ = 9992 + 79,43/J -f- 0,6568p2.
calcul
sunt supuse și
$FeCl_3$
Armonia numerelor observate dă convingerea care bate. greutatea și conținutul relativ de sare sunt determinate corect și, dacă există îndoieli, atunci numai în compoziția principalului sau utilizat
1 Poate că ar trebui să luăm două parabole, pentru că cu una despre Cifrele sunt mai mici decât cele observate, și cu aproximativ 35% mai mari, dar diferențele sunt atât de mici încât cu greu se pot reduce la posibile erori în determinări.
Biblioteca „Runpverse1
GL. VII § 127. Feci”, CoCP
937'
a soluției stoc, deoarece sarea medie de $FeCl_3$ se obține în soluție numai în anumite condiții. Aceste condiţii nu au fost îndeplinite de Franz (J. pr. Ch.,_ 5, 274, 1872), care, pentru a determina bătaia. ai pregătit greutăți? soluția, având fierul dizolvat în acid clorhidric, a trecut clorul și s-a evaporat pe o baie de apă, apoi s-a titrat. Probabil avea acid clorhidric liber în soluție și poate ceva $FeCl_2$. Prin urmare, cifrele lui trebuie să fie mai mici decât realitatea. Sunt sub numerele Schulte:

*17,5° 17,5°
4° 4°
r= 5s = 1,0365r = 35s = 1,3093
10 0734403622
15 1134454242
20 1542504867
25 2052555582
30 2568606317

Din acest motiv, mi se pare imposibil să acord numerelor lui Franz același grad de încredere pe care îl atribui observațiilor lui Schult. Comparând parabola obţinută pentru soluţiile $FeCl_3$ cu parabola AICI3, vedem că aici au crescut ambii coeficienţi A şi B, şi în special B, şi este mult mai mare decât pentru $MnCl_2$, în timp ce A pentru $MnCl_2$ este mai mare decât pentru $FeCl_3$, la fel ca vedem (§ 117 și 118), comparând $MgCl_2$ cu A1C13.
Pentru clorura de cobalt, există date de la Favre și Walson (§ 120), care au determinat compoziția după numărul de N de echivalenți gram (aceasta greutate a fost luată ca 119 g) de CoC126H2O la 1000 g de apă, iar graficul-23 9 °
d a fost dat la:

N	d15° 8^PNd15° 8 4^P
0	1,00099920%51,2091210620,3%
1	1.055105485.861.2381239922.7
2	1.1011101310.571.2641266324.8
3	1.1011141914.381.2871289526.6

4 1.1771178317.6s91.3091311728.2

Pentru sarea cristalină, densitatea este de 1,898. Pe lângă acestea, sunt cunoscute datele lui Franz (1. s.), și deși metoda de preparare (evaporarea unei soluții acide într-o baie de apă) inspiră puțină încredere, nu există niciun motiv să nu acorde cifrelor sale la fel de multă încredere ca Favre și Walson. Ambele sunt reduse la 15° folosind numerele pentru $ZnCl_2$:

P = 510152025% CoCI2
Franz, 1 /.0 „4°"H.04961.09971.15791.22451.3002
Franz, 15° 4°. 10502110051159012259l3018
Favre și Walson10455109361149712076l2693
Medie 15° 4°10478109701154312167l2855
Parabola 10465109871155712176l2844
medii la care vă puteți aștepta la o eroare nu m³-
este 20, dați o parabolă:
sÇ = 9992 + 89,74p + 0,973p2. COCI2

În consecință, în comparație cu $MnCl_2$ și $FeCl_3$, soluțiile de $CoCl_2$ sunt mai grele la același procent, dar coeficientul A este doar puțin mai mare decât același coeficient pentru $MnCl_2$. Din aceasta trebuie concluzionat că soluțiile slabe de $CoCl_2$, echivalent cu $MnCl_2$, vor avea totuși o sp mult mai mare. greutate, deoarece greutatea parțială a CoCI2 este mai mare decât MnCI2. Pentru soluțiile de $CoCl_2$ există și observațiile lui Wagner (1. p.), dar nu consider util să le iau în considerare, 1 deoarece temperatura nu este dată pentru ele.

Pentru clorura de nichel, Favre și Walson au exprimat, de asemenea, compoziția ca N echivalenți gram (1 = 128 g Favre și 23 Io Walson) de sare NiCl27H2O la 1000 g de apă. Temperatura Gyjo:

1 Wagner pentru $CoCl_2$ dă 22,27% = 1,2645, 14,858% = 1,1613, 7,970% = 1,0807, iar pentru $NiCl_2$ 30,40% = 1,3371, 22,690% = 1,21,14,9% = 1,21,14,9%

N d15° s 4oPNd.151 • 4°P
1 1.057105685.851.2201221119.8% NiÇl2
2 1.1071107210.461.2491250422.1
3 1.1491149714.171.2761277524.0
4 1.1871187917.281.3011302725.7

Prin interpolare parabolica, valorile obtinute prin 5°/0 sunt date mai jos alaturi de derivarea din numerele Franz (1. s.), 15° redus la
P = 510152025% NiCl2
il.5° Franz, -JÕ" 1.04931.09951.15781.22451.3003
15° Franz, 10499110031158912259l3020
r, 15° Favre și Walson, 10486110251160812235l2907
15Ŏ Medie 10492110141159812247l2963
Parabola 10482110231161512257l2951
5=9992 + 94,4/? +
Numerele Favre și Walson dau o parabolă:
+ 0,889/?2, iar ieșirea medie este exprimată ca o parabolă + = 9992¿-92,94p + I.OIpp2.
N1C12

Deși erori de până la + 30 sau până la 0,3°/o pot fi suspectate în numerele de ieșire, cu toate acestea, este fără îndoială că soluțiile

de NiCl2 prezintă o densitate foarte apropiată de cea a soluțiilor de CoCl2, dar mai mare decât soluțiile de MnCl2 și CaCl2 ale soluțiilor. acelasi procent.
De la nichel (Ni = 59) la zinc (Zn = 65) trecerea este cupru (Cu = 63).
Pentru diclorură de cupru, Favre și Walson au exprimat compoziția soluțiilor prin numărul N de echivalenți gram (1 echivalent a fost adoptat de ei = 85,5) de sare cristalină CuCl22H2O la 1000 g de apă.

Densitatea d este dată la · Pentru a aduce la 15 ° schimbare sp.
Greutățile sunt aceleași ca pentru ZnCl2:

N	d	15° 3VRNd15° 8 "4°"R
1	1.057	105686.271.3091311029.6% GuGl2
2	1.108	1108511.581.3411343232.1
3	1.154	1155016.191.3711373334.3
4	1.197	1198420.1101.3991401436.4
5	1.238	1239623.6I1.4251427538.3
6	1.275	1276826.7121.44914516' 40.0

Pentru sarea cristalină, densitatea este de 2,390. Franz de asemenea
(1. p.) danyud. greutatea soluțiilor de CuCl2,
a căror preparare
(sulfatul de cupru este precipitat cu sodă,
precipitatul este dizolvat în HC1 și dizolvat
creația este evaporată într-o baie de apă)
inspiră din nou puțină încredere.
Oud. greutățile s sunt date la 17,5°. 4°:

P= 5	10	1520	25303540% GuGl2	
s = 1,0455	1,0920		1,15651,2223	
	1,29181,36181,44471,5284			

Diferența, care este destul de mare în mărturia acestor cercetători, nu este clarificată de observația fragmentară pe care o găsim la Ostwald (J. pr. Ch., 16, 385, 1877). Pentru o soluție care conține 0 1 însumând 3,1°/0 CuCl2, dă la 2qõ^- = 0,969876, deci 15° ¿=1,03105, iar pentru ~^-s= 1,0303 și, prin urmare, trebuie să luăm media de la Favre și Franz. Pentru a face acest lucru, primele date sunt interpolate, iar cele doua sunt reduse doar la:

P =	510152025303540
Favre și Walson	1045510938114341197012565131801382514516
Franz	1046110928115761223712934136361446715307
15° medie -di-	1045810933115051210312749134081414614911
parabola	1045510961115181210412739134181414014905

Rezultatul mediu este exprimat ca o parabolă
$ = 9992 4- 88,34? + 0,862?2.CuCl2
Coeficienții săi sunt mai mici decât pentru NiCl2 și CoCl2, dar mai mult decât pentru MnCl2, astfel încât NiCl2 oferă cele mai mari densități din seria Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn la același procent de RC12.
Dar, desigur, compararea sărurilor corespunzătoare ar trebui să fie cea mai instructivă nu cu același procent, ci cu aceeași compoziție parțială. Prin urmare, o astfel de comparație se face în paragraful următor.

§ 128. În însuși conceptul de oud. greutatea este deja o comparație cu volume egale și, prin urmare, cu o comparație suplimentară a bătăilor. greutățile ar trebui să aibă în vedere mai degrabă conținutul relativ de apă și sare, și nu orice fel de egalitate a volumelor de soluții; prin urmare, vom considera soluții comparabile sau echivalente nu cele în care un anumit volum de soluție conține cantități comparabile chimic de substanțe dizolvate (Bender, Kohlrausch etc.), ci cele în care masa substanțelor în raport cu apa este comparabilă chimic. Cel mai simplu mod de a face acest lucru este să luați soluții parțiale directe, așa cum au făcut Marignac, Thomsen, Vertelo și alții: ηΧψτηΗΌ, de exemplu, RC12 100H2O etc.
Pentru comparație, alegem cele mai slabe soluții posibile, în care raportul dintre apă și substanță dizolvată ar trebui să fie exprimat mai clar decât în soluțiile puternice, în timp ce în soluțiile puternice ar trebui să apară deja proprietățile independente ale soluției. Ca un astfel de tip de solutii aleg RC1 * -] - 200H20 si pentru toate clorurile metalice simple considerate calculez sp. greutatea s și b.p. volumul [b9] v (volum 200H20 = 3603) la , dispus în ordinea crescătoare a greutății parțiale M, iar p este procentul corpului dizolvat:

m	15° 3~FVPM 15°VP
HC1 =	36,51,004136221,00% CuCl1 2= 1341,032036283,59
lìgi =	42.51.006036211.17ZnCi2= 1361.033136173.64
NaCl =	58,51,010636201,60SrCl2= 1581,036436264,20
KS1 =	74,51,012136302,03CdCl2= 1831,042836284,84
BɵC12 =	801,013836302,17BaCl2= 2081,048936315,46
MgCl2 =	951,020336212,57SnCl4= 2601,054336616,73
CaC12 =	1111,023636252,99A12C16 = 2671,0488 (?)36876,90
MnCl2 =	1261,027436273,38HgCl2= 2711,060936497,00 1
CoC12 =	1291,031436153,46Fe2Cl6= 3251,069436708,28
NC12 =	1301,032836123,48Sn2Cl4 := 3781,076936919,50

Această comparație arată că pentru soluțiile slabe de cloruri metalice având compoziția KC1”mH2O, densitatea crește treptat odată cu greutatea parțială.2
Două cazuri, pentru NiCl2 (sau CuCl2) și A12Cl2, în care această corectitudine nu este observată, se numără printre astfel de soluții care sunt slab studiate,3 și unde studiul este suficient de complet, aplicabilitatea deplină a acestei corectitudini este evidentă. Este remarcabil în acest sens că sărurile cu echivalențe diferite sau care conțin cantități diferite de clor devin aici în seria generală, astfel încât nu greutatea atomului sau echivalentul, ci greutatea particulei joacă un rol clar aici. Acest lucru va deveni mai clar într-un exemplu. Să luăm o sare de calciu. Echivalentul de Ca este 20, adică mai mic decât Na, iar dacă ar fi să comparăm echivalenții, ar trebui să luăm o soluție din compoziția |CaC12 C-200H20 sau care conține 1,52 ° / 0 CaCI2-O astfel de soluție are sp . greutatea este 1,0115, adică mai mult decât soluția echivalentă de NaCl (1,0106), iar greutatea echivalentului CaCl2 = 55,5 este mai mică decât NaCl = 58,5. Prin urmare, corectitudinea indicată
1 Sublimat nu oferă o soluție atât de puternică, ci oudul. greutate calculată prin parabolă § 125.

2 Această poziție a fost exprimată de mine la ședința din februarie a Societății Fizico-Chimice Ruse din 1884 (vezi ZhRFKhO, 16, numărul 2, 1884, proc.).
3 Pentru clorura de aluminiu, este mai probabil să se ia formula AICI3, ca parțială
nuyu.

poate fi folosit pentru a determina greutatea unui atom de metal. Deci, dacă beriliului i s-a dat o greutate atomică de 13,5 (oxizi - formula Be_2O_3, ca și alumina), așa cum s-a făcut mult timp, atunci greutatea unei particule de clorură de beriliu ar trebui luată ca 120 sau 240, adică. s-ar potrivi între $CaCl_2$ și $MnCl_2$ sau între $BaCI_2$ și $SnCl_4$. Având dat particulei compoziția $BeCl_3$ = 120, o soluție parțială de -|- $200H_2O$ ar conține 3,23% și sp. greutatea sa = 1,0210 nu ar fi crescut între bătăi. greutățile soluțiilor corespunzătoare de $CaCl_2$ și $MnCl_2$, care sunt ambele mult mai mari. Același lucru se obține dând clorurii de beriliu formula Be_2Cl_6. În consecință, densitatea soluțiilor de clorură de beriliu indică greutatea atomului Be = 9 sau corespunde compoziției oxidului de BeO. Cred, așadar, că studiul densității soluțiilor ar trebui să servească drept un nou mijloc de stabilire a mărimii greutății atomice a elementelor. O serie extinsă de metale rare poate fi elucidată în acest fel, dar faptele nu sunt încă deloc aici, iar verificarea propoziției de bază este necesară într-un număr de alte săruri.
Pe de altă parte, corectitudinea de mai sus oferă o oportunitate până acum inexistentă de a prevedea ud. greutatea solutiilor (care contin multa apa) de cloruri metalice care nu au fost inca studiate in acest sens. Deci, de exemplu, pentru clorură de rubidio RbCl-= 120,5, o soluție de compoziție RbCl $200H_2O$ va avea probabil o densitate de aproximativ 1,025. Pentru o soluție de clorură de aur $AuCl_3 200H_2O$ (7,75% $AuCl_3$), sp. greutatea este de aproximativ 1,065, deoarece greutatea parțială a $AuCl_3$ = 302,5 este mai mare decât $HgCl_2$, dar mai mică decât Fe_2Cl_6 și sp. greutatea soluțiilor lor parțiale este 1,0609 și 1,0694. La același procent de sare (7,75%), soluția de $MgCl_2$ reprezintă sp. greutate (§ 117) 1,0644, iar domnul Rosenblat mă informează că, conform definițiilor sale, soluțiile de $AuCl_3$ au aceeași sp. greutate, care este caracteristică soluțiilor de clorură de magneziu. Trebuie să așteptați, de exemplu, dacă corectitudinea observată este confirmată și generalizată, 15°
că soluția de $PdCl_2 200H_2O$ este caracterizată de sp. greutate aproximativ 1.040.
Apoi acordăm atenție faptului că corectitudinea indicată se aplică numai clorurilor de metale simple și, prin urmare, amoniacul nu este inclus în serie. Greutatea sa parțială este cu 53,6 mai mult decât Lid și, în consecință,

„Soluțiile naturale de amoniac sunt mult mai ușoare decât clorura de litiu. Cercetările ulterioare vor arăta dacă acest lucru depinde de faptul că amoniacul este descompus de apă sau de faptul că acesta conține un metal complex. Studiul soluțiilor de compuși clorurați ai radicalilor complecși, de exemplu, UO_2Cl_2, sau compușilor organometalici de clorură poate clarifica problema.

În plus, consider necesar să subliniez că pentru unele cloruri metalice, modificarea sp. greutatea soluțiilor parțiale slabe corespunzătoare apare aproape proporțional cu modificarea greutății parțiale. De exemplu, pentru HCI, LiCl, NaCl, MgCl2, CaCI2, MnCI2, SrCl2, CdCl2 și BaCI2, pentru care sp. greutățile, acestea sunt foarte apropiate pentru RC14200H20 sunt exprimate prin egalitate, numărând bătăile. greutatea apei la 4° = 10.000:
= 9950,9 + 2,595M ± 5,1   RGl”200H20
Deci, de exemplu, pentru SrCl2 M = 158 și, prin urmare, formula oferă pentru SrCl2200H20 la sp. greutatea 10361, din datele experimentale 10364. Totuși, KC1 și BeCI2, precum și HgCl2, Fe2Cl6 etc., au de fapt o sp. greutate decât cea obținută prin formulă și, prin urmare, nu trebuie să i se acorde un sens general și precis.
În ceea ce privește volumele specifice și relația lor cu volumul de acid și alcali, nu voi lua în considerare acest subiect, nu numai pentru că a fost luat în considerare de Vertelo, Thomsen, Ostwald, Nicol și alții, ci mai ales pentru că simplitatea relațiilor nu este vizibil aici și, deși pentru multe săruri în soluții slabe volumul unei particule de sare dizolvată este aproape de volumul unei particule de apă (18.015), dar pentru analogi apropiați, uneori diferența este clară și neîndoielnică. Deci, Vertelo și Nicole au indicat deja acel oud. volume de soluții de compuși de potasiu cu aproximativ 10 sp.
1 Semnificația faptului că constanta nu este \u003d bate. greutatea apei, mi se pare, este că adăugarea unei particule de apă, a cărei greutate = 18, ar trebui să dea bătăi. greutate:®odă. Și într-adevăr, presupunând M = 18, obținem s = 9997, care în limita „distinctității expresiei îi corespunde ud. greutatea apei la 15°.

volumul compușilor de sodiu corespunzători și bătăi. volumele de particule dizolvate ale multor elemente grele sunt mult mai mari decât pentru cele uşoare, în timp ce se întâlnesc şi rapoarte inverse; deci, pentru ZnCl1 2 * volumul este mai mic decât pentru MgCl2. Relațiile aici, deci, sunt mai complicate decât direct între oud. cântare.
Totuși, nu voi omite să spun că rapoartele menționate mai sus își pot obține adevărata valoare numai după verificarea experimentală a concluziilor pe care le pot da în raport cu densitățile soluțiilor slabe și când un raport similar se găsește în alte serii de săruri. Dar înainte de a trece la o serie de metale bromură și iodură, este necesar să se acorde atenție soluțiilor mai concentrate. Pentru compararea lor, luăm numai pe acelea pentru care ud. greutățile sunt de netăgăduit. Pentru a face acest lucru, aleg soluții1 care conțin 30H2O per particulă de sare. Valorile d arată densitatea substanței dizolvate:
M+30H2θ   15° 8 4odPM 4-30H2O15° 8 -ëdP
HC1 1,03070,836,33% CuCl21,20893,0519,88%
LiCl 1.04152.057.29ZnCl21.18802.7520.12
NaCl 1.07082.159.78SrCl21.23033.0425.63
KCl 1.07921.9812.12CdCl21.26073.8025.31
MgCl2   1.12922.1814.96BaCl21.30283.8527.81
CaCI2   1.14982.2017.05SnCl21.2992.2432.50
Deși în termeni generali în aceste soluții, ca și în cele slabe, sp. greutate
crește cu greutatea parțială, dar aici există deja două abateri care cu greu pot fi puse la îndoială și anume, pentru CuCl2 și SnCl4, prima dă o soluție mai grea decât cele învecinate, iar a doua este mai ușoară.

Dar există o explicație evidentă pentru aceste retrageri. Pe măsură ce concentrația soluției crește, proprietățile solutului ies din ce în ce mai mult, iar $CuCl_2$ este mai greu decât vecinii săi ($CaCl_2$ și $ZnCl_2$), iar SnCP este mai ușor, ceea ce a fost exprimat în soluții.2 Prin urmare, rezultă clar.

1 Pentru $BaCl_2$, aceasta este deja o soluție ușor suprasaturată.

2 Cu o altă ocazie, și chiar parțial într-un sens diferit, și un gând similar este exprimat de Nicol când spune că, ca numărul de particule dizolvate, atracția lor reciprocă, încetul cu încetul, are prioritate față de atracția particulelor de apă și sare (Phil. Mag., Aug. 128, 1883).

Acest lucru duce la concluzia că soluțiile slabe sunt cel mai excluse de influența proprietăților fizice ale sării dizolvate, iar densitatea lor este determinată în principal de greutatea sa parțială. Această stare este disparată, cea mai apropiată de vaporoasă și în ea apare clar subordonarea greutății parțiale. Prin urmare, ud. greutatea soluțiilor apoase nu este doar o funcție a cantităților și proprietăților relative ale apei și ale substanței dizolvate în ea, ci și a relației lor chimice reciproce, exprimate în două moduri: în primul rând, prin formarea anumitor compuși și, în al doilea rând, prin dependenţa densităţilor de greutatea parţială a substanţelor care dau soluţia. Aceste două influențe sunt cauza dificultății în fenomenul dizolvării și interesul principal care determină o pătrundere mai profundă în natura relațiilor care domină aici.

Comparând ud. greutatea metalelor clorurate în sine cu valorile A în parabolele s = Ap-\-Bp\ corespunzătoare acestora, vedem că nu există o relație directă între A și densitatea corpului în dizolvare, ceea ce ar putea fi de așteptat (§ 94), judecând după soluțiile de acid sulfuric, sodă caustică și alte corpuri. Există, desigur, o conexiune la distanță, dar probabil doar că, odată cu creșterea greutății parțiale, densitatea de foarte multe ori crește și ea. Dacă valoarea lui A depinde de densitate în mod direct și uniform, atunci pentru sărurile grele, cum ar fi $BaCl_2$, $ZnCl_2$, $HgCl_2$, $CdCl_2$ etc., A ar fi mai mare de 100, iar pentru ele se modifică aproximativ 80-90 și nu crește odată cu modificarea densității substanței dizolvate. Pentru NaHO, valoarea lui A este mai mare de 100, iar densitatea sa este mai mică decât cea a sărurilor numite. În consecință, dependența lui A de proprietățile corpului dizolvat și de greutatea sa parțială este mai complicată decât ar părea inițial. Pentru a răspunde la întrebarea despre motivul corectitudinii de mai sus, mi se pare că următoarea considerație este suficientă, bazată pe paralelismul stării dispersate a soluțiilor slabe cu această stare a amestecurilor de gaze.

Să luăm, la o anumită temperatură constantă și la o presiune constantă, un număr mare v de volume ale unui gaz inactiv, a cărui greutate volum = $0, și să adăugăm la el pr 1 volume de gaze diferite; întrebarea este cum se va schimba

densitatea, adică cât de mare va fi densitatea s a amestecului sau care va fi diferența s - s0? Deoarece cantitățile parțiale de gaze Λ/ρ

A/2,... ocupă volume egale, ponderea 1 a volumului de gaze adăugate va fi sau în general MQ, unde Q este
constantă, iar M este greutatea variabilă a particulei de gaz adăugate. Greutatea primului gaz va fi g? $0 și se adaugă MQ, suma greutăților împărțită la volum și dă densitatea sau greutatea unui volum, prin urmare, s = - · Dacă v este atât de mare încât în
acuratețea observațiilor nu diferă de v -f- 1, atunci putem lua s =
și, prin urmare, s - = . Dacă v este constantă, atunci,
ceai prin Co (constant), avem s - sQ = MCQ. Prin urmare: modificarea densității unei mase mari constante de gaz, rezultată din adăugarea unor cantități parțiale de alte gaze, este proporțională cu greutatea parțială a gazelor adăugate.

Dacă însă masa constantă a gazului inactiv nu este mare în sine, deși mult mai mare decât 1, atunci s = -, -I - diferența 5 - $0 = - y |
Deoarece $0, vr și Q sunt constante
nye și cantități pozitive, atunci 5 - s0 = MCX - C2, unde C1 și C2 sunt constante. Este evident că Cx va fi mai mare decât Co, deoarece Q
2^4-1V

Aceasta este dependența modificării densității: 1) în absența oricărei acțiuni chimice a masei adăugate la primul corp inițial sau dizolvat la solvent și 2) în absența atracției reciproce a particulelor de substanță adăugată. . În prezența acestor două acțiuni, cu cât abaterile sunt mai mari, cu atât mai semnificative ar trebui să fie de așteptat aceste influențe.

Dar fenomenele de dizolvare în apă, dacă masa ei este mare, sunt aceleași în termeni generali. Deci, am văzut pentru clorurile metalice, când masa apei = 200H20, sau 3600 g, și se adaugă o cantitate parțială de substanță, că $ = 9950,4-|-2,595M, de unde s--$0 = 60*

c \u003d 5 - 9991,6 \u003d 2,595M - 41,2. În consecință, această concluzie de observație este în total acord cu cea anterioară, arătând că, pe lângă acțiunea chimică și atracția reciprocă a particulelor omogene, fenomenele în lichide și gaze sunt în esență aceleași. Și atracția reciprocă a particulelor omogene ale unui corp dizolvat la o diluție mare ar trebui să aibă doar o influență nesemnificativă în toate privințele, deoarece sunt îndepărtate unul de celălalt. Și chimia dintre apă și sarea dizolvată, dacă masa de apă este mare, nu poate avea un efect clar, deoarece soluția conține un compus parțial descompus și, cu masa predominantă de apă, numărul particulelor sale rămânând în compus sau mișcându-se inseparabil împreună cu particulele de sare, fără nicio îndoială, iar într-o soluție diluată materia este redusă la influența directă a greutății parțiale a sărurilor dizolvate asupra masei particulelor de apă, la fel ca atunci când se amestecă un gaz inactiv. cu particule de gaze străine. Când concentrația crește, două noi influențe acționează împreună cu cele de mai sus: raportul chimic dintre sare și apă și atracția reciprocă a particulelor de sare și, prin urmare, se pierde simplitatea gazelor, apar anumiți compuși și influența densității substanțelor dizolvate. corp. Prin urmare, cu cât soluția este mai diluată, cu atât rapoartele substanței dizolvate sunt mai apropiate de rapoartele substanțelor sub formă de gaz. Prin urmare, studiul densității (și, probabil, altor proprietăți) soluțiilor foarte diluate ar trebui să clarifice multe proprietăți ale sărurilor și să servească drept mijloc pentru determinarea greutății lor parțiale.

§ 129. Kremere (Pogg. Ann., 104, 133, 1858; 105, 360; 111, 60) de două ori1 a determinat densitatea soluțiilor de bromură și iodură de litiu și, deoarece eroarea a putut fi conținută și în noul său definiții, le prezentăm pe acelea și altele. Pluta-19 5°
valorile d sunt date pentru θ* :
1 Motivul a fost îndoiala în metodele de analiză și în cifre, în special pentru bromura de litiu, deoarece (§ 5) volumul soluției de LiBr s-a dovedit a fi, cu o masă egală de apă, mai mare decât volumul echivalent de NaBr. Acesta ar trebui să servească drept unul dintre motivele MD pentru a explora nu volume, ci oud direct. greutate.

UBr
LU
c dcdcd.cd
18.3 1.117322.81.141423.41.161126.91.1756
37.8 1.226747.81.271349.31.317156.51.3507
60.2 1.336678.71.407578.31.470093.41.5319
84.1 1.4405112.71.5358112.51.6278125.91.6709
110.2 1.5424149.81.6554142.11.7495
19,5° 19,5°0o40°60û80°100°p»
LiBr, d = 1,1252v = 0,995991,006631,015121,025341,0371716,5%
1,2713453689147323623345З1,9
1,3872380717147122933173 41,8
1,5478304753150922973116 53,2
LiJ, ¿ = 1,1656υ = 0,995331,007501,016801,027941,0406619,6%
1,3260339846178828484009 3X8
1.4646233890184228 71 f395343.6
L6052170924187028643881 51.7
1,7971-9461885283937996 0,9,
F. Kohlrausch a determinat pentru LiJ (Wied. Ann. "4, 1879):
% LiJ = 5,28
t°
3-4Õ- 17,3° = 1,0384
10.56
17,1° = 1,081
21.09
25.26
18,0° = 1,174 -21,5° = 1,215
De aici obținem, prin metodele descrise mai sus, pentru LiBr:
- P = 102030■ 405060% LiBr
V 150 Kremere s "40 =10713115381249213582149841 6582
Parabole 1071011541D2484135831498316583
ds dF15°= 77.4 88.7100.0129.9150.01704
ds di15°= -¿.1—2.8—3.5—4.3'—5:2-6.1
1 Procente găsite de mine din beats. ponderi în funcție de rezultatul mediu al relațiilor bătăi. greutate față de raport, iar pentru LiJ două concentrații sunt date de Kremers însuși prin definiție.

Oud. greutățile sunt exprimate în două parabole, a căror față este $LiBr8H_2O$ = 37,66%. Acest compus este compus în același mod ca și

compusul limitator al soluțiilor de clorură de litiu (§ 113). Oud.
greutate LiBí8H2O = 13284.
S ^ = 9992ψ 66,13r + 0,565r2;   LiBr(I)
sIg- = 9992 + 49,61p + 1,004/A   LiBr (II)
În comparație cu LiCl, coeficienții B (la /?2) ai ambelor parabole au crescut deosebit de clar. Pentru (I), L a crescut, în timp ce pentru (II) ds a rămas
aproape la fel ca LiCl. Derivatul a crescut foarte mult, ds
si pentru aceeasi ud. greutățile s-au dovedit a fi aproape aceleași, deși la același p a crescut, dar puțin, astfel încât aici, ca și în LiCl, expansiunea este mică în comparație cu alte soluții, astfel încât în expansiune, aparent, rolul principal îl joacă metalul
1ds _
parte din săruri. Deci, am văzut în acizi (metal \u003d H) aproape
in saruri ale metalelor grele, deosebit de semnificative, in ma-ds
usoare
Acest subiect în sine merită o atenție deosebită
dar nu pot să ating asta decât în treacăt aici.
Pentru iodură de litiu, următoarele sunt derivate din date:
P =   102030405055%LiJ
t_   15° Kremere s la -10742116721279214062156411661 2
15° Kohlrausch s^õ· — 1076711654   ———
Parabole   10742116721278214072155961665 1
ds   84102120138202220
ds -di150= -2,2-3,3-4,4-5,4-6,8-7,6
Soluțiile LiJ trebuie, de asemenea, exprimate prin două parabole, iar dacă luăm o definiție a lui Kremers, atunci trebuie să luăm

secțiune de parabole lângă LiJ ~^8H2O = 48,2O°/o, apoi s =15264. Prin introducerea definițiilor lui Kohlrausch, acuratețea aplicabilității ambelor parabole devine mai mică și, prin urmare, m-am limitat la definițiile lui Kremers:
s^ = 9992 + 66,0p + 0,900/?2;   Li J (I)
Deoarece
\u003d 9992 + 22,08\u003e + 1,800 / A ds
aici are un semnificativ
LiJ(II)
valoare, atunci
diferență
S
calculul din experiență este de puțină importanță în ceea ce privește compoziția. Deci, diferența de 50 ° / o în bătăi. greutate = 45, corespunde unei diferențe de compoziție de numai 0,22°/o, în timp ce două serii de determinări ale lui Kremers sunt mult mai puțin precise. În raport cu parabolele rezultate, este de remarcat, în primul rând, că pentru (I) coeficientul A (=66,0) este aproape același ca în parabola (I) a lui LiBr; în al doilea rând, coeficientul A în (L) s-a dovedit din nou a fi mai mic decât în (I), așa cum vedem în LiCl și LiBr; în al treilea rând, punctul de întâlnire al parabolelor corespunde aici, ca în LiCl și LiBr, combinației cu 8H2O, iar, în al patrulea rând, coeficientul B, ca și în LiBr, în (II) este aproape de două ori mai mare, ds.
decât în (I). Aici se produc schimbări de temperatură în densitate au fost mai mari decât pentru LiBr și LiCl, dar încă relativ diferite

soluțiile uscate sunt neglijabile.
Greutățile parțiale LiBr = 87 și LiJ = 134 sunt de așa natură încât dacă corectitudinea indicată în ultimul paragraf pentru metalele clorurate s-a extins la brom și iod, atunci soluțiile din compoziția 200H20 ar trebui să aibă sp. cântărește în jur de 1.014 și 1.032 și au de fapt ud. greutăți 1,015 și 1,0240. Această diferență depinde de faptul că corectitudinea observată pentru RBr și RJ este diferită de cea pentru RC1, sau doar de faptul că modificările în ud. greutățile nu respectă strict, ci doar aproximativ, corectitudinea indicată - poate fi rezolvată doar cu ajutorul unui număr mare de date referitoare la alte bromură și iodură m³ *
tallam.

§ 130. Există câteva definiții fragmentare pentru bromura de amoniu, la care ne vom întoarce mai târziu, iar Nicolas (§ 115) are trei date sistematice:
p= 21,28 15,3110,81%XH4Br
20° ¿200 = 1,12976 1,090481,06265
15° s^5-= 11292 1089810619
În același loc, Nicol are date pentru p = 18,58 10,92 iod de amoniu pur: 6,71% NH4J
20° ¿200 = 1,12631 1,071181,0394
15° "40 = 11257 1070510387
Pentru această sare există și definițiile sistematice ale lui Kohlrausch (§ 129):
p = 10,01 20,050% NH4J
17,4° 17,8°
—45—=1,0654 4o —1-14016,7° = 1,442
15° s -^õ" -10659 1140814429
Pentru a aduce la 15 ° am luat soluții de LiBr și LiJ la aceleași bătăi. greutate.
15°
Favre și Walson (G. G., 77, 802, 1878) dau densități la
1) 1,0520 pentru soluția de NH4Br care conține 98 g de sare la 1000 g de apă, 15°
adică p = 8,19. Prin urmare, s-^-= 1,0510. 2) 1,0847 pentru curse
15°
soluția NH4J, pentru care c = 14,5, cosp = 12,7% și s -^x" - 1,0837.
15°
3) Aceiași autori au dat densitatea la -^-55- = 1,0214 pentru o soluție care conține 37 g de fluorură de amoniu la 1000 g de apă, prin urmare,

P=3,5q/q și $-^=1,0204. Rețineți că această soluție are durere-150 oud greutate decât soluția echivalentă de NH4C1 (d ^^5-=1,0157, conform lui Favre și Walson).
Thomsen (Thermochemische Untersuchungen, Bd. I, p. 51) dă la -jI^· densitatea soluţiilor: 1) %) = =1,0248, deci $ ■ = 1,0241 .
Pentru ambele săruri, Ostwald (J. pr. Ch., 18, 328, 1878) oferă următoarele date:
din trei definiții), și deci pentru s = 1,0256. Pentru creștere hoț care conține 7,25% NH4J, d ^θo = 0 953935 = 1 ° 4823 și -15 ° la aceea la —^x-s=1,0475.

Acordând datelor lui Nicol de trei ori mai multă greutate decât restul individual, dar acceptând toate datele de mai sus, cu excepția datelor Kohlrausch pentru 50% NH_4J (din moment ce singurul este foarte îndepărtat de toate celelalte), obținem:
j
s-^ = 9992 + 52,76p + 0,4G4p2; NH4Br
s^ = 9992 + 53,05p + 0,835p2. NH4J
Aici, ca și în cazul sărurilor cu halogenură de litiu, înlocuirea clorului cu brom și iod duce la faptul că A, și mai ales B, cresc în parabolă și, în plus, pentru NH_4J coeficientul A este aproape același ca și pentru NH_4Br. O creștere rapidă a coeficientului B duce la faptul că pentru NH4C1 este negativ (=–0,085), deși mic, pentru NH_4Br este deja pozitiv și destul de semnificativ ca mărime, iar pentru NH_4J este deja de două ori mai mare decât pentru NH_4Br. . Se poate chiar presupune că NH_4Br are un coeficient B mediu. Atunci ar fi = - 0,085 - j- θ^35 -Q.38, în realitate este = 0,40.

§ 131. Pentru bromura de sodiu Kremere în primul articol (Pogg. App., 95, NO, 1855), când nu a fost încă corectat pentru cântărirea în aer, dă următoarele densități:
c = 15,08 31,7449,4471,3688,61
19,5° 19,5° – 1,1094 1,21751,32061,43421,5136
p= 13,1 24.133.141.647%
Pentru o extensie, Kremere dă (Pogg. Ann., 105, 360, 1858):
19LG° 0°40°60°80°100°R
</ = 1,1450 v = 0,993801,008521,018581,030211,0434716,9% NaBr
1,2826 1591,009802032317844212 9,9
1.3885 0671.010322108324944553 8.4
1,5096 -1,010762164329844774 6,8
Aceste expansiuni sunt mult mai mari decât pentru LiBr și deja odată cu creșterea concentrației cresc nu numai la temperaturi mai scăzute, ci și la 100°, în timp ce pentru LiBr scad.
Nicol (§ 130) pentru determinat la 14,92% = 1,12473 și la 11,57% = 1,09567. Luând date până la 30% din producția medie, obținem:
$^-= 9992 + 74,66/? + 0,655/?2: NaBr
P = : 1015202530% NaBr
15° •JF Kremere 1080711259117451227012819
Nicole 1081111245———
Parabola 1080411259117471226812821
ds -3,5-3,8-4,5-5,0-5,6
Peste 30% pare să fie necesară o parabolă diferită, dar cifrele Kremers sunt insuficiente pentru a o defini.

Pentru iodură de sodiu, Kremere a dat densitățile (reduse la gol) în Poggendorffs Annalen, 104, 133, 1858 și
extinde-
niya - în „Poggendorffs Annalen”, 108, 115.1859:
c = 24,5150,279,4115,6. 149,7
19 5° J19.5°-1L7521.33621.49621.66591.8047
/>=19.733.444.353.760.0
19,5° 19,5° 0°40°60°80°100°P
¿ = 1,2234 ' v - 0,992721,009421,020211,03257
1,0461224,1% NaJ

4,4155   0301104226435144840 38,9
1,5942   9893411692366361449 1750,0
1,7603   9181179238236214887 58,0
Extinderea soluțiilor NaJ F. Kohlrausch a definit (§ 129):
mult
depaseste
anterior
5.00
R -
s 17,9° = 1,0374
9,99
19.99
40.QO%NaJ
17,7° = 1,0803
18,2° = 1,173
18,4° = 1,412
Nicole (1. s.) dă:
p= 27,5   18,5412,75% NaJ
20°
¿200 = 1,2649   1,166261,11138
De aici obținem:
P =   102030405060% NaJ
15° ■jô Kremere —1.17831.29331.43111.59631.Ô062
Kohlrausch 1.08121.17461.28661.4146——
Nicole   1.08431.18291.2934— -—• —
Parabola   108311181912958 14246——
ds ~dt =   -2,9-4,3-5,8-7,5-8,7-10,1
1 Este evident că Kremere nu era interesat de soluțiile slabe și a început direct cu unele destul de concentrate. Lucrările sale capitale ar trebui completate tocmai pentru soluții slabe.

Parabola aplicabilă până la 40% este derivată din rezultatul mediu, dar există puțin acord între observatorii individuali aici:
5 ^-=9992 + 76,35p ψθ.75ρ2. Na J
Datele lui Kremers pentru 50 și 60% fac să creadă că este nevoie de o altă parabolă în continuare.
Ca și în cazul sărurilor anterioare, aici A este aproape același, dar mai mult decât cel al NaCl, iar B crește atunci când trece de la NaGl la NaBr și NaJ.
§ 132. Soluţiile de KBr, şi mai ales KJ, sunt mai studiate decât sărurile de sodiu. Pentru bromura de potasiu, Kremere în primul său articol (§ 131) a dat:
c= 11,22 19,5° ^19 5° -1*0755 p = 10,123,48 1,1505 19,036,37 1,2222 26,751,70 1,2995 34,165,29 1,365,18
19,5° 19,5°   0°40°60°80°100°r
d = 1,1359 v = 0,994871,007841,017461,028811,0418517,4
1,2476   3278541825292441 4229,3
1.3407   -8951860293340 9437.8
Expansiunea este mai mică decât cea a NaBr, ca și pentru KG1 mai mică decât cea a NaGh Kohlrausch (§ 131) definită:
p= 4.99   9.9820.50.29.4736.15
15,4°= 1,0351 15,6° = 1,0738 15,5° = 1,1626 14,3° = 1,2506 15,2° = 1,3214
Nicole (§ 131):

22.04
P =
20°
(¿200= 1,17968
14.37
1,11317
. 8,96
1,06702

Prin urmare, [la p] = 10203035% KBr
15° 4Õ Kremere 10742115881254513078
Kohlrausch 10751116021255913076
Nicole 1074911609——
Parabola 10744115991255513072
ds „ ^15°= : 80.390.5100.7105.8
ds- _
~dt = -2,5-3,6-4,6-5,1
Datele de aici sunt mai în acord unele cu altele și, prin urmare, parabola se dovedește a fi mai bună pentru ei decât pentru metalele bromură și iodură anterioare.
= 9992 —|—70,15r —|—0,5Ô97;o2. KBr
Pentru soluțiile de iodură de potasiu, există și mai multe date. Kremere (1. p.) a primit:
c= 22,06 46,1777,08 112,11143,88
19,5° 19,50-14494 129161,44801,5960 1,7105
p= 18,1 31,643,5 52,959,0%
19,5°
19,5° υ40°60°80°100°P
d = 1,1856 v = 0,99422 1,008431,018561,030391,0438822,0—3,9
1,3445 23195920173195450036,0—5,5
1,5144 127101620903247448748,1-7,0
1.6822-228502437657.6-8.3 _
G. Schiff (§ 22) a definit:
p= 45.04 30.0220.0215.0110.015.005
21°
(¿2Ï0 = 1,4829 1,27861,17131,12321,07891,0380
Deoarece datele lui Schiff sunt net superioare tuturor celorlalte,
nu sunt incluse în calculul parabolei. Kohlrausch (§ 129) constată:
P= 5.03 10.1220.030.040.055.0
=1,0369 1,07801,16801,2721,3961,632
16,5° 15,1°17,8°20,0°19,1°16,0°

Grotrian (§ 124):
p = 1,044
s 17,6° = 1,0062; 19,7° = 1,0059;
5.00
17,9° = 1,0363; 20,2° = 1,0357
Nicole (§ 131):
p = 23,09 26,00 7,81
d 20° 2^=1,19977 1,12929 1,06127

P   = 102030405055% KJ
15°
45-Kremere —1167112731139641547616327
Kohlrausch 10769116911274413985—16328
Nicole   1078211693————
Parabola   107751168912735139461547816326
- 15^dp 10 = 84.998.0111.1142164175
ds "¿7150 = -2,5-3,7-4,8-6,0-7,2-7,9
minciuni,
faţetă
Sunt necesare două parabole, lor
KJ + 15H2O = 38,07%, 5=13675.
aparent în jur
5 ^- = 9992+ 71,72/? + 0,657/?2; KJ(I)
9992 + 55,28/? + 1,089/?2. KJ(II)

§ 133. Pentru a facilita o privire de ansamblu asupra raportului dintre compușii de brom și iod Ca, Sr, Ba și Mg, Zn, Cd, sunt date mai întâi date pentru expansiunea soluțiilor acestor săruri, investigate de Kremers (Pogg. Ann. , 105, 360, 1858; 108, 115, 1859; 3, 60, 1860). Conform datelor sale, determinăm: procentul de săruri p, diferența dintre bătăi. greutăți la 0 și 40° sau 50-$40 și derivată ds
-¿i 1 la 15° deoarece permit compararea modificărilor

1 Acest derivat are un semn minus, care este eliminat pentru ușurința tipăririi.

J 19,5° d 19,5° υθ°40°60e80°100°P°/o8q 8<o-^15° dt
Bromură de magneziu MgBr2
1.1561 -   0.995641.006861.015311.025471.0371516.81303.1
1.2847   451• 70915082420343228.01613.8
1,3774   41271414802332324935,11804,3
1,4748   39470214392237307841,41934,7
1,5826   39867913762115288147,82025,1
Bromură de zinc ZnBr2
1.1849   0.994191.009061.020521.034211.0501118.31794.0
1.3519 1   1201.0113224213890552630.92716.5
1.5276   0.98980122825614042564043.23428.3.
1.7082'913126826084066562352.74029.8
1,8525 1   880128126204056557359.144411,9'
2.1027   842129626224016545668.151612.8
. Bromură de cadmiu1 GdBr2
1.2570   0.994261.008721.019441.032161.0466524.81544.0*
1.4430   2261.0101321723481494237.82576.0
1,6413   —112223413690515748,1—8,8*
Iodură de magneziu MgJ2
1.1982   0.994961.007621.016971.027971.0405020.31523.4
1,4045   3108<617802806391835,72165,2
1,5320   26285917722753379443,32446,0
1,7192   25583716992608354652,32716,7
1.8340-80316282482335457.1-7.1
Iodură de zinc ZnJ2
1.2420   0.994031.008771.019601.032491.0475123.11834.2
1.5121   0531.0115724613914552242.63187.7
1,7871   0,98913127826584161576656,342310,3
1,9746   8841133227444247582363,549112,0

2,3976 873613922815426957567 6,063615,8*
Iodură de cadmiu GdJ2
1.3096 0.994611.008631.019351.032181.0466729.31834.1
1,5923-1,0102721983523499545,9-7,9 _
1 Pentru soluțiile de bromură de cadmiu și iodură de cadmiu, Grotrian (§ 124) oferă, de asemenea, * câteva informații „dar într-un interval foarte îngust de temperaturi” despre modificarea
NII ud. greutate. Îi vom da numerele mai jos.

J 19,5° d 19,5° v 0o40°60°80°100°p°/oSo - 8<0 J-^15° dt
Bromură de calciu CaBr2
1.1406 0.995211.007521.016711.027671.0401615.2140 '2.9
1,2820 30884517752813394727,4197 14,8
1.4018 19190018452853391736.22405.9
1,5160 1199491897,2885390843,3277 ,6,9
1.6153 08596919202896388148.83047.6
1.7554 0761965 19092866382256.13318.3
Bromură de stronțiu SrBr2
1.2059 0.994361.007991.017481.028591.0412220.41653.8
1,4273 21790918782935407636,22415,9
1.6028 14195219302953403445.92907.2
Bromură de bariu BaBr2
1.2490 0.993951.008231.017901.029101.0417824.21784.2
1,4710 19093819383027420139,12566,3
1.6639 09799720143086420949.03167.8
Iodură de calciu CaJ2
1.2377 0.993741.008541.018511.029911.0427323.61834.3
1,4905 11199820433151434040,92816,9
1.6529 0351.01043209931874303 49.13318.3
1.9168 ' 00910342043306140826 0.43889.8
stronțiu dietetic SrJ2
1.2342 Œ993891.008541.018661.030371.0434022.91804.2
1,4513 16698620423195443537,62636,4
1.6753 0561.01052213032554425 49.23348.3
1.8783 02810522115320543145 7.33799.4
2.0607-1046207631294174 63.5-10.4 _
iodură de bariu BaJ2
1.3696 0.992561.009401 ¡019901.031641.0445032.42305.5
1.6251 0621.01059215433234541 46.53248.0
1,8526 0,98988109922113357452055,83929,8
2.Q487 -111422093327443562,5 -111,0
1 Pentru această soluție de CaBr2 (precum și pentru 60,4% CaJ2), derivata -^- scade trecând de la 15 la 20°, iar focul crește, ca în alte soluții și în apă. Același fenomen există și pentru mercur, pentru acidul sulfuric puternic și pentru alte lichide.

bate greutățile diferitelor soluții.1 Reamintim că volumul la 19,5° Kremer în toate definițiile sale ia = 1.
Pentru a clarifica unele aspecte ale subiectului: 1) citez datele aceluiasi Kremers (Pogg. Ann., 114, 41, 1861) pentru expansiunea apei, aranjandu-le exact ca cele anterioare:
1,000010,99845 1,00612 1,01530 1,02722 1,04135 | 0% | 76,5 2 11,5

2) Vă prezint, de exemplu, expresiile complete pentru schimbarea bătăilor. greutățile primelor două soluții de bromură de cadmiu, calculate conform datelor lui Kremers, în mod similar cu § 98. Comparând cu expansiunea apei, este clar că volumele acestor soluții, cum ar fi NaCl (§ 16) și multe alte soluții, sunt mai mari decât volumele de apă la aceeași temperatură. Și pentru a face comparația mai completă,
citiți modulele de expansiune la 0, 20, 60 și 100°:

% $CdBr_2$ = S. - DI - EP0°20°60°100°
24,8 12618 - 3,05/ - 0,0325/210000/s = 2,43,55,57,6
37,8 14518 - 5,20/ - 0,0276/25.26.38.510.7
Asa de
Cum
ds
~S^dt 1 a
modul de extensie la
, ds
apoi pentru ea
SQ pentru apă este foarte
, deci 10.000 k pentru
închide
la 1,
mai puțin (§ 12) la 0° = -0,65, la 20° = 2,1 la 60° = 5,2 și la 100° = 7,1 și, prin urmare, pentru soluții precum $CdBr_2$, determinantul expansiune nu numai la temperaturi scăzute deasupra apei, ci și la temperaturi mai ridicate; în consecință, nu există o temperatură de la 0 la 100° la care k este același pentru apă și soluție (§ 17). 3) Soluțiile precum $MgBr_2$ sunt de alt tip, pentru care volumele la 100° sunt mai mici decât cele pentru apă (1.041), dar și pentru
1 Deoarece St poate fi luat = *U0 - la - bt2, atunci s0 - s40 = 40 (αψύ 40) și
ds ds
-¿t15° = - (a + & 60), prin urmare, cunoscând s0, determinăm nu s0 - și prin -gț
ds
întreaga extensie și împărțind la $0, obținem modulul de extensie.
2 Conform totalității datelor noi (§ 12), această diferență = 75,1.

la temperaturi mai scăzute, volumele sunt mai mari decât la apă. Diferența depinde doar de faptul că pentru astfel de soluții sub 100° se află temperatura caracteristică la care determinantul de dilatare a soluției este echivalat cu apa. De exemplu, vă prezint expansiunea completă a celor două soluții extreme de bromură de magneziu:
% $MgBr_2$ S|=So - Di - Et20o20°60°100°
16,8 11593 - 2,4 g - 0,0225g210000A: = 2.12.94.56.1
47,8 15896 - 4,95g - 0,0044g25.05.15.55.8
Aici fenomenul este același ca pentru soluțiile de NaCl (Capitolul II) sau pentru soluții de acid sulfuric (Capitolul III), în timp ce soluțiile de primul fel corespund soluțiilor de alcool sau alte substanțe cu expansiune mare. Această diferență apare atunci când se compară compușii de magneziu de mai sus cu cei ai Zn și Cd sau, de exemplu,

SrBr2 cu SrJ2. Este evident că expansiunea soluțiilor de sare este influențată nu numai de metal, ci și de halogen, și că compușii Li sau Mg se extind mai puțin decât Na sau Zn, iar compușii Ci sunt mai slabi decât Br, iar aceștia sunt mai puțini. decât iod. Cu toate acestea, în procente egale, soluțiile de brom Ca, Sr și ds
Ba au aproape identice - la 15-20 ° și, în plus, foarte aproape de aceleași valori corespunzătoare clorurilor de Ca, Sr, Ba.
ds
Sărurile lor de iod dau puțin mai mult. Acest subiect, plin de mare interes independent, este luat în considerare de mine aici doar în treacăt și, poate, mă voi ocupa de el într-un alt studiu. Acum observ că greutatea particulei nu are un efect direct și general asupra expansiunii soluțiilor, ceea ce se vede mai ales clar dacă comparăm substanțe care sunt apropiate ca greutate parțială, de exemplu, CdBr2 = 272 cu MgJ2 = 278 sau BaBr2 = 277 cu CaJ2 = 294. Dacă în a doua comparație există încă o apropiere a numerelor, atunci în prima nu este deloc, deoarece soluțiile Cd W2 se extind mai mult decât apa, sau aparțin primei categorii de soluții, iar MgJ2 la al doilea.

Numerele ultimelor două coloane atribuite pentru utilizarea lor practică în corectarea bătăilor. greutatea pe temperatura soluției, * 1 prezentând într-o anumită formă datele complete pentru măsurarea expansiunii soluțiilor, arată clar că soluțiile sărate, precum alcoolul (§ 88), reprezintă un derivat care se modifică parabolic în funcție de modificarea compoziției. . Astfel, de exemplu, pentru soluțiile de MgBr2 diferența $0 - s40 (și este egală cu 40^ la 20°) sau λ variază de-a lungul unei parabole: linii, care în aplicare practică pot fi considerate cu suficientă precizie dependența este rectilinie, mai ales pentru obţinerea valorilor intermediare. Deci, pentru soluții slabe, care nu sunt investigate de Kremers, se pot semi-ds
să se calculeze cu suficientă fiabilitate valorile lui -¡τ, judecând după valoarea acestei derivate pentru apă (la 15° = -1,5, la 20° = -2,1) și pentru cea mai slabă dintre soluțiile observate.
Ultima remarca, pe care o consider necesar s-o fac, este ca pe masura ce concentratia creste, considera-ds
soluții, derivatul, care crește rapid cu temperatura apei, devine mai constant. Astfel, de exemplu, pentru apă la 15° = -1,5; la 20° = -2,1; soluție la 15° = -12,8, la 20° = -12,9. În consecință, aici se repetă același lucru pe care l-am văzut atât pentru soluțiile de NaCl (§20) cât și în soluțiile de alcool (§88), deoarece în acestea din urmă valoarea lui E se apropie de zero pe măsură ce concentrația crește. De aceea marii nepo-ds
stabilitatea solutiilor apoase depinde evident de continut
ds
1 Valoarea la 15° dă direct modificarea sp. greutate pe Io aproximativ 15°,
.   ds
iar mărimea s0 - s40 dă, împărțită la 40, valoarea la 20°, iar la aceste temperaturi se determină determinările sp. greutate.

apă și mi se pare că prin dezvoltarea în detaliu a subiectului este posibil să înțelegem cauza acestei inconstanțe.
§ 134. Kremere. (Pogg. Ann., 104, 133, 1858 și în memorii, menționat în § 133) a dat densități d la
19,5° .. D ≈ 19 50 pentru $MgBr_2$:
c= 12,2 20.224.538.338.964.2288.691.5
d= 1.0965 1.15611.18641.28111.28471.43861.56931.5826
p= 10,9 16.819.727.728.039.147.047.8
pentru bromura de zinc:
c = 20,6 42.691.4150.3224.7318.3Ì
d = 1,1715 1,32701,61011,87972,14412,3914J (A)
17,1 29.947.860.069.276.1% $ZnBr_2$)
c = 22,4 44.676.0111.2144.4213.0ì
d = 1,1849 1,35191,52761,70821,85252,1027(B)
p= 18,3 30.943.252.659.168.1j
Deoarece ambele serii de observații se referă la soluții de aproape aceeași concentrație, le-am folosit pentru a judeca gradul de acuratețe al determinărilor lui Kremers. În acest scop, ambele
si au dat:
serii sunt interpolate
separat,
p = 20 304050
d = 1,2068 1,33721,48561,6520
d = 1,2060 1,33921,48411,6548
Diferența ajunge până la ±28,a, deoarece
60% $ZnBr_2$
1,8797
1,8778
(A)
(B)
în jur de 150 aici
ds dp bpm diferenta greutățile este limitată la 0,2°/o și, prin urmare, probabil nu depășește 0,5°/o. Prin urmare, parabola ar trebui să se apropie de concluzia medie cu o acuratețe de până la 0,3°/o sau de până la ±40 și trebuie să ne gândim că nu mai mult de atât este exactitatea în procente a determinărilor lui Kremers cu privire la majoritatea sărurilor halogenuri de mai sus. . Motivul erorii, ajungând până la 0,3, chiar probabil până la 0,5°/o, nu poate fi căutat în determinarea densităţilor şi modificărilor acestora cu temperatura, ci trebuie văzut în metodele de preparare şi analiză. Kremere însuși a văzut erori, din asta

care a avut loc și de mai multe ori în cursul cercetărilor sale capitale și îndelungate a revenit asupra lor.
Astfel, de exemplu, în „Poggendorffs Annalen” (108, 140, 1859) el a declarat în mod explicit că bromura lui de zinc nu era tocmai pură în ceea ce privește metoda de preparare, și anume, conține 104,2 echivalenți de zinc la 100 de echivalenți de sare.
În unele cazuri, totuși, este posibil să existe erori care depășesc cele de mai sus.
Pentru bromura de cadmiu, Kremere a obținut:
c = 29,8, p = 23,0 c = 64,9, p = 39,4 c=;94,1, p = 49,0
1.2337 1.46901.6496
i°

Pentru aceeași sare, Grotrian (§ 124) a definit s la:
%CdBr2= 1,01 5,0710,10
17,7° = 1,0073 18,4° = 1,043617,9° = 1,0916
20,0° =±= 1,0069 20,1° = 1,043019,8° = 1,0910
%CdBr2= 20,11 29,9542,99
17,9° = 1,2004 17,8° = 1,328917,7° = 1,5466
20,3° = 1,1995 19,8° = 1,327819,8°.= 1,5449
Pentru iodură
magneziu
Kremere1 dă
19,5°
la 19,5°
c = 14,2 25.528.548.670.6100.5109.6133.1
d = 1,1121 1,19821,21851,35631,49451,66231,71921,8340
p= I2A 20.322.232.741.450.152.357.1
Pentru iodură de zinc ZnJ2 dă, de asemenea:
c= 21,5 30.046.485.0126.3129.0232.0316.6
d = 1,1715 1,23401,34861,57801,78151,78712,18532,3976
p= 17,7 23.131.846.055.856.369.076.0 v/v
1 Unele dintre aceste definiții au fost făcute în 1858, altele au fost adoptate în 1860
extensie. Dar apoi o parte din soluțiile studiate au servit doar la determinarea bătăilor. greutăți și dilatații, iar compoziția acestor soluții se găsește prin interpolare. Nu includ aici astfel de soluții.

Pentru iodura de cadmiu, Kremere dă:
c= 21,4 19,5° 19 5°d «1681 /= 17.743.7 1.3286 30.488.5 1.6139
47.0% GdJ2
Pentru aceeași sare, Grotrian (1. p.) a determinat:
/=1,017 4,8710,03 '14,6719,54
17,4° = 1,0074 20,6° = 1040219,4° = 1088021,9° = 1,134118,7° = 1,1888
20,4° =1,0068 23,6° = 1039023,3° = 1086828,5° = 1,132122,7° = 1,1872
/= 29,6040,0344,13
18,7° = 1,316817,8° = 1,482217,3° = 1,5581
24,7° = 1,313924,3° = 1,478122,3° = 1,5544
R. E. Lenz (Mém. Acad. Sci. St.-Petersb, 30., No. 39, 1882) exprimă compoziția prin / în numărul de particule gram pe litru de soluție la 18 °, și cred că, deși nu a fost clar pentru mine că. greutate rast-18° hoții sunt dați atunci când sunt în gol:
/ = 0,2468, / = 8,40 / = 0,5016, />=16,11/ = 0,9731, / = 27,34
s^ = 1,075 1,1391,303
Pentru a compara mărturia celor trei observatori, I op-18° redistribuit pentru 27,34% CdJ2 bpm Greutățile la, după Kremers și Grotrian, s-au dovedit a fi o interpolare de bătăi. greutăți: 1.286 și 1.287. Ele diferă atât de semnificativ de numărul găsit de R. E. Lenz, încât nu consider că este posibil să accept datele sale, observ că au fost obținute doar întâmplător în studiul conductivității galvanice a soluțiilor, iar indicațiile lui Kremers și Grotrian sunt apropiate. unul altuia. Aducerea datelor lui Grotrian la 20 ° pe baza propriilor definiții ale modificărilor bătăilor. ponderi și interpolând, obținem:

p= 5 1020304045% CdJ2

20° 5-^ = 10415 1087611932132191480115706
15° s 40 = 10426   1088811948132411483415745
Parabola 10420   1088811948132401484215741
ds -^15°= 89,6   97,8114,2147173186
ds ^-15°=-1,8   -2,2-2,8-4,2-6,6-7,7
Pentru trecerea de la 20 la 15 °, se aplică numerele y d-urilor anterioare
paragraful, considerând modificarea proporțională cu p în limita ds parabole separate. Deci calculat și la 15 °, dat în acest tabel. S-a dovedit a fi necesar să se utilizeze două parabole ale căror fețe sunt compusul CdJ24-60H2O = 25,31°/0 CdJ2, 15°
bate a cărui greutate la -^-=12577:
S^=99924-81,4/? + 0,82/2;   CdJ2 (I)
s^ = 9992 + 69,25/? +1,30/?2.   CdJ2(II)
Din comparație se poate observa că calculul folosind două parabole este în perfect acord cu observațiile. Și trebuie să ne gândim, judecând după consistența datelor, că studiul lui Grotrian pentru CdJ2 corespunde într-o măsură mai mare realității decât majoritatea datelor lui Kremers pentru sărurile halogenură luate în considerare. Nu există nicio îndoială că toate sărurile de zinc și halogenură de cadmiu din soluții sunt exprimate în două parabole. Deci, pentru bromura de zinc, limita parabolelor este compusul ZnBr212H2O. În ceea ce privește soluțiile de MgBr2 și MgJ2, deși pentru clorură de magneziu a fost posibil să se limiteze (§ 117) la o singură parabolă, pentru bromură și iodură, judecând după datele lui Kremers, este necesar să se accepte două parabole. Deși am găsit parabole pentru toate sărurile de mai sus după Kremers, dar din moment ce există în principalele date, fără

îndoieli, o eroare destul de semnificativă, atunci nu consider necesar să le citez pe toate. Și doar pentru un exemplu, mă voi opri pe bromura de zinc, luând media pentru ambele rânduri (A) și (B):
P =   10203040506070
15° 5 40 = 1093912065133891486016551880721786
Parabola   10938120661337614868165421890421684
ds   104123140158176260297
£15° =   : -2,5-4,4-6,3-7,9-9,3-11,1-12,8
Parabolele (I) și (II) se confruntă cu ZnBr212H2O = 51,02% ZnBr2,
15°
și răspunde la această conexiune 40 = 16723:
8^ = 9992 4-85,54/>4-0,909/>2;   ZnBr2 (I)
= 99924-37,53pψ 1,850/J2.   ZnBr2 (I)
Diferența dintre calcul și observație nu depășește 0,4% și, prin urmare, în limita erorilor, parabolele satisfac observația, iar observațiile probabil nu se abat de la realitate mai mult de ±0,5%, dar întrucât derivatele ajung în sus. la 300, apoi în sp. greutate, se obțin abateri semnificative, ceea ce mă face să refuz să dau formule parabolice pentru majoritatea sărurilor halogenuri luate în considerare
*
§ 135. Consider însă că este necesar să acordăm o atenţie deosebită soluţiilor sării duble de iodură de cadmiu şi potasiu K2CdJ4, ud. a cărui greutate este determinată de Grotrian (§ 124), de altfel, la două tempo-uri*/
ï   ds15°

ratura,1 care face posibilă aflarea și obținerea lui s, ceea ce se face în codul atașat:
1 Autorul dă și sutimi de grad, dar ele afectează doar astfel de fracțiuni de bătăi. greutăți care nu sunt determinate în mod obișnuit.

/>=1,006   5,0410,14   15,11% K2CdJ4
17,7° = 1,0066   16,6°= 1,039018,1° = 1,0821   17,7° = 1,1281
19,9°=   6119,8°= 38319,7° =81719,5°= 1275
25.25.   34,96   45,12% K2CdJ4
17,5° = 1,2340   17,9°= 1,3553   17,9° = 1,5086
19,7°= 2329   19,4°= 3540   19,8°= 5072
De aici găsim:
p= 5 1015253545%
15° s-^ = 10389 10817112811232513577 15093
Parabola 10388   10818112851232513574 15089
ds 82.6   89.896.9111.2140162
ds Λ-15°=-2 2   -2,9-3,6—5,0—6,5—7,9
insuficient
dar până la 25°/œ
Este ușor de observat că o parabolă este o parabolă aplicabilă foarte precis:
s íg = 9992 4-75,47p + 0,714/A
K2GdJ4 (I)
Deoarece nu există observații în intervalul de la 25 la 35°/0, am considerat posibil să accept intersecția dintre (I) și (II) aproximativ 30°/o, în timp ce compusul K2CdJ4-f-90H2O necesită 30,11°/ o, și, prin urmare, atâta timp cât nu există studii mai detaliate ale modificărilor densitătii decât observațiile lui Grotrian, se poate presupune aici marginea parabolei (II). Acest compus corespunde lui " = 12912, iar parabola (II) este următoarea:
= 9992+ 63,85r 4-1,100r2.   K2CdJ4 (П)
De interes deosebit sunt soluțiile de săruri duble în comparație cu soluțiile de săruri constitutive, aici KJ și CdJ2. Pentru comoditatea comparației, vom calcula conform parabolei anterioare (I)

bate greutatea unei soluții parțiale a sării în sine, presupunând greutatea sa parțială = - 698 și notând prin v volumul parțial al soluției:
K2CdJ4 + 400H2O = 8,84% s ^- = 1,0715, v = 7370,8.
În același mod, calculăm anumite soluții pentru iodură de potasiu și cadmiu:
K J + IONU 8,45%: s = 1,0645, v = 1847,0;
CdJ2 + 200H20 9,23%: s = 1,0813, v = 3667,8.
Dacă luăm numărul de soluții exprimat prin formulele, și anume, CdJ2200H20 și 2(K Jf-100H2O), atunci la amestecare se va obține o soluție a sării duble K2CdJ4-|-400H201, vor apărea 7370,8 volume, adică dilatarea. apare = 9,0 volume. Este asemănător expansiunii care corespunde neutralizării acizilor de către alcalii, iar semnificația sa, probabil, este aceeași (§ 7). Nu înmulțesc numărul de soluții individuale de acest fel, dar consider că este util să remarc că în acest caz pentru o sare dublă și pentru sărurile simple individuale se observă o astfel de relație că sarea dublă are proprietăți aproape

medii ale părților sale constitutive. . Astfel, pentru K_2CdJ_4 coeficienții parabolei (I) (toate aceste săruri au 2 parabole) A și B (75,5 și 0,71) sunt aproape medii între coeficienții corespunzători CdJ_2 (81,4 și 0,82) și KJ (71,7 și 0,66) și prin urmare, derivatele au și valori aproape medii la procente egale și aceleași bătăi. greutate. Chiar și fața (I) și (II) pentru KJ = 38,6°/0, pentru CdJ_2 = 25,3%, iar pentru sarea dublă decalajul este de 30,1%; Motivul pentru aceasta, de altfel, trebuie căutat, mi se pare, în faptul că greutatea CdJ_2 (=366) și 2KJ (=332), dându-și o sare dublă unul altuia, este aproape aceeași.
.
Am văzut (§ 102) că erau necesare două parabole pentru soluțiile lui HJ, iar în (II) A este mai mic și B este mai mare decât în (I). Același fenomen se observă pentru soluțiile multor metale cu iod (parțial brom). Pentru soluțiile KBr, există o parabolă, ca și pentru HBr, și pentru

Există două KJ, ca și pentru HJ, și chiar și fața corespunde aceleiași compoziții 4 "$15H_2O$. Pentru CdJ_2 și pentru sarea dublă K_2CdJ_4 sunt din nou necesare două parabole. Probabil, odată cu cercetarea, va exista acea simplitate. și corectitudinea, pe care acum ar fi în zadar să o căutam, din cauza validării scăzute a datelor existente.

§ 136. Pentru metalele alcalino-pământoase brom și iod, există definiții sistematice doar pentru un singur Kre-
Mersa (Pogg. Ann., 90, 25 și 445, 1856; 103,
57 și § 133, 1858)

densitatea d la 19,5° 19,5°
$CaBr_2$: c = 17.6535.4355.9170.04102.56127.0
d = 1,13861,26601,39831,52141,65171,7554
$SrBr_2$: c = 16,1533,0549,5169,5798,13
d = 1,13271,26201,37841,51061,6809
$BaBr_2$: c = 17,8138,8360,9281,97104,68
d = 1,14401,30051,45071,58161,7115
GaJ_2:c = 24.330.852.782.496.6106.6161,2
d = 1,18541,23771,37861,55581,65291,68451,9594
SrJ_2:c = 27.529.658.489.996.9127.9156.9174,3
d = 1,21601,23421,43291,62691,67531,83491,97252,0607
BaJ_2:c = 27.047.853.885.8115.6126.4146,0
d = 1,21571,36961,40991,61861,79531,85261,9535

Pentru a prepara aceste soluții, Kremere a luat soluții de acizi halogen obținuți prin acțiunea hidrogenului sulfurat asupra bromului și iodului, apoi le-a saturat cu săruri de acid carbonic. Analiza a arătat că pentru 100 de echivalenți de iod s-au obținut 103,5 echivalenți de Ca, 101 Sr și 100,8 Ba într-o soluție, adică soluțiile au conținut săruri bazice și, prin urmare, bătăi adevărate. greutățile vor fi probabil puțin mai mari decât cele observate. În general vorbind, în această serie de săruri, ca și în cea anterioară, trebuie bănuită o eroare considerabilă. Cu toate acestea, această serie de săruri este probabil determinată cu mai multă precizie de 15 °
lenjerie decât precedenta. Referindu-ne la (§ 133) găsim, de exemplu, pentru iodură de bariu:

p= 20 30

19 5°
1.1996 1.3339
15°
s~4Õ-= 11994 13341
Parabola 12013 13339
15° = 122 144
ds
-^~15o \u003d -3,9 -5,2
40,60 % BaJ_2
1.4872 1.70501.9720
14877 1706119730
14875 1705419746
166 2362Y8
-6,4 –8,5–10,6
Aici sunt necesare și două parabole. Muchia de lângă Ba J_2 -ψ- $30H_2O$ =
= 42,0°/o, când $=15208:
\u003d 9992 + 80,0r + 1,052r2;
¿ÿ = 9992H-34,64pψ 2,132p2.
BaJ_2 (I)
BaJ_2(II)
Corespondența calculului cu experimentul de aici depinde probabil în principal de faptul că sarea a fost mai pură decât restul, cu atât mai mult cu cât iodul a fost obținut de multă vreme relativ mai pur, în timp ce bromul a fost folosit de obicei slab purificat . De aceea, pentru bromura de bariu nu mai există un acord atât de mare între calcul și observație și am considerat că este posibil
dați doar miimi, nu zece miimi de bătăi. greutăți:
P = = 1020304050% $BaBr_2$
19,5°
d 19,5a - = 1,0901,1981,3301,4841,675
15° s 40 - = 1089511980133001484516760
Parabola 1087911988133201487616655
ds -dïi5°= = 100122145167189
ds ^r15°= = -2,6-3,7–5,0–6,4-7,9
Putem lua o parabolă aici:
5 9992 + 77,7 r + 1,115 r2, $BaBr_2$
1 Probabil, erorile ajung la sutimi de bătăi. greutate.

dacă admitem posibilitatea ca o eroare să atingă 0,6°/o. Și întrucât o astfel de incertitudine în cifre implică incertitudine în concluzie, prefer să mă limitez la BaJ_2 și $BaBr_2$, mai ales că pentru sărurile de Ca și Sf, analizele lui Kremers indică deja erori considerabile.
Să adăugăm aici datele lui Grotrian (§ 124) pentru două soluții de bromură de mercur $HgBr_2$:
p= 0,233 0,422% $HgBr_2$
18,0° = 1,0007, 20,9° = 1,0001 ;18,2° = 1,0025, 20,4° = 1,0020
§ 137. În conformitate cu faptul că în § 128 s-a dat pentru metalele clorurate, dăm valoarea sp. greutăți pentru compuși de particule de iod și brom metale cu 200H20. Pentru acele săruri pentru care parabolele nu sunt date în paragrafele precedente, de exemplu, $MgBr_2$, $ZnBr_2$, parabolele au fost găsite folosind soluții de cea mai mică concentrație și au fost introduse toate corecțiile necesare pentru 15 °

reduceri la Totuși, aici dau nu 4, ci doar 3 zecimale. Pentru CdBr2 si CdJ2 au fost luate datele lui Grotrian pentru ca da ud. greutăți ale soluțiilor slabe, pe care Kremers nu le are:
+200H́O 15° S 4°P15° +200HǃOsP
HBr = 811,01362,20HJ = 1281,02383,43
LiBr = 871,01512,36LiJ = 1341,02413,59
NaBr = 1031,02032,76Na J = 1501,03094,00'
KBr = 1191,02223,20KJ = 1661,03214,41
MgBr2 = 1841,0404,86MgJ2 = 2781,0597,17
CdBr2 = 2001,0445,26CaJ2 = 2941,0617,55
ZnBr2 = 2251,05265,88ZnJ2=3191,0688,14
SrBr2 = 2471,0566,42SrJ2 = 3411,0778,65
GdBr2 = :2721,06267,03CdJ2 = 3661,08139,23
BaBr2 = :2971,0657,62BaJ2 = 3911,08779,80
În cele mai multe > bătăi date . greutățile sunt probabil greșite
posteaza in miimi . greutate. Totuși, aici este evident că pe măsură ce greutatea parțială a sărurilor unui halogen dat crește, sp. greutatea soluției lor MXM-|-200H20. Mai mult, gradul

creșterea pentru compușii Br și J este aproape aceeași ca și pentru clorurile metalice, cu alte cuvinte, cu greutăți parțiale egale sp. greutățile sunt aproape aceleași, dar în general bromurile sunt adesea puțin mai mici decât clorurile, iar iodurile chiar mai mici. Deci, de exemplu, greutatea parțială a MgBr2 este aproape egală cu greutatea parțială a CdCl2 și sp. greutatea unei soluții parțiale a primei sare este de aproximativ 1,040, a doua de 1,043; acesta este același raport între MgJ2 și CdBr2. Astfel, halogenul afectează în mod evident bătăile. greutatea prin proprietățile sale pe lângă greutatea atomului său. În continuarea studiului subiectului, studiul relațiilor dintre metale precum K, Rb, Cs în combinație cu Cl, Br, J etc., merită cel mai mare interes - cazuri în care particulele compuse diferit cu aceeași greutate a particulei vor fi întâlnit. Acum, în lipsa unor date mai distincte, consider că este imposibil să mă opresc asupra comparației sărurilor halogenuri și voi atinge aici doar puținele date pe care le cunosc despre fluor și metale sinergice.
§ 138. Numai pentru fluorura de potasiu Kohlrausch (§ 129) a dat informații sistematice:
p = 6,91 Io s^= 1,0570 t = 19,6° 12,24 1,1024 18,3°22,51 1,2000 17,5°33,58 1,3062 18,7° 39,97 1,375°
Pentru a reduce la 15°, numerele sunt luate din soluțiile de NaCl la procent egal și apoi interpolând lucheno:
P = 510203040% KF
15° * 4° =1041910852,117821273713787
Parabola 1041410851117651273713764
O parabolă pare să fie suficientă:
s = 9992 4- 83,03r + 0,282r2. CE FACI

Ambii coeficienți A și B din această parabolă sunt mai mari decât cei ai KSI (§ 119), prin urmare, ud. greutatea la același p pentru

soluțiile KF este mai mare decât pentru KCL sp. se obține greutatea KF -|- 200H20, presupunând KF = 58 (p=1,58), 15°
$-^ = 10124. A ieșit mai mult decât soluțiile echivalente de NaCl și KSI. Acest lucru ar putea fi de așteptat, ținând cont de faptul că soluțiile de metale de brom și iod cu aceeași greutate parțială au o sp mai mică. greutate. Dacă considerăm că o particulă de fluorură de potasiu este dublată, atunci o soluție parțială de K2F2200H2θ (p = 3,11) are sp. greutate 1,0253, mai mare decât soluția corespunzătoare de CaCl2, dar mai mică decât MnCl2, care corespunde greutății parțiale a K2F2=116, mai mare decât CaCl2=111, dar mai mică decât MnCl2=126.
Am văzut mai sus (§ 130) că soluția de NH2F are o sp mai mare. greutate decât soluția echivalentă de NH4C1. Același lucru trebuie spus despre o soluție de fluorură de potasiu, nu numai conform definițiilor lui Kohlrausch, ci și ale lui Favre și Walson (1. s.), care dau în plus pentru o soluție de fluorură de sodiu care conține la 1000 g (15 ° \ ?ì 1,0365; în timp ce pentru o soluție echivalentă de NaCl, aceiași autori dau o densitate de 1,0396 .. Aici, densitatea unei soluții de clorură metalică este mai mare decât cea a fluorului. Fără cercetări suplimentare în domeniul soluțiilor de fluorură metalică, nu se poate stabili dacă diferența indicată depinde de erori de definire sau de natura cazului.
Literatura științifică nu este mai bogată în date pentru soluții de metale sinergice. Kohlrausch (1. s.) a dat două definiții pentru potasiu sinergic
P = 3,27   6,50
ί° 15,3° = 1,0155   15,8° = 1,0313
15°
Potrivit acestora, se poate lua s - ^ 3 - = 999250r, dar, desigur, doar pentru o concentrare foarte limitată și cu puțină siguranță. Între timp, această sare își găsește o aplicație practică considerabilă, iar soluțiile sale sunt de mare interes teoretic.
Biblioteca „Runpverse”

pentru comparație cu soluții atât de KNO, cât și de HCN, precum și KC1 etc. Acum este doar evident că soluțiile echivalente de KCN sunt mult mai ușoare decât KC1, deoarece pentru o soluție de KCN + 200H20 obținem (p = 1,77) 5 = 1,0081 (pentru KC] 1,0121) . Acest lucru corespunde faptului că soluțiile de săruri de amoniu au și o densitate relativ scăzută. Și aceasta poate depinde nu numai de complexitatea reziduurilor conținute în aceste săruri, ci și de natura elementelor (N, H, C) care le formează. Cercetările ulterioare pot rezolva aceste întrebări cu deplină certitudine, iar acum se poate doar presupune combinarea ambelor influențe,
Din soluții de metale sinerhodice se cunosc încă datele lui Schiff (§ 22) pentru potasiul feros-cianogen și pentru sarea lui Gmelin. Pentru prima, Schiff exprimă compoziția soluțiilor ca procent Y din sarea cristalină K4FeC6N6 + ZH2O:
p' = 2,12
15°
d—=1,0121
4.25
6.4
8.5
12.8
19.1

1,0243
1,0380
1,0512
1,0786
1.1211
Introducem un amendament
pentru cântărire
15°
în aer, aduceți la - ^ - și
interpola:
p'=   5
15°
sp=10281
Parabola 10283
10   1520% K4FeG6N63H2O
10596   1092011259
10592   1091811262
Calculul se face prin parabolă:
s = 9992 + 56,5//+ 0,35//2.
K4FeCeN®3H2O
Pentru a face comparația cu soluțiile de KCN și sare Gmholin mai convenabilă, dăm și o expresie pentru sarea anhidră. 100 de părți de sare apoasă conțin 87,2 ° / 0 anhidru și, prin urmare, pentru sare anhidră:
s   = 9992 + 64,7p ψ 0,46/ΛK4FeC'N6

albastru de fier
Schiff de potasiu
Pentru sarea lui Gmelin sau primit:
p= 3,06   6.19.212.218.3327.5
13° ¿ - = 1,0158   1,03201,04921,06681,10261,1630
Pentru conversia la 15° se iau numerele KS1, semnificația corecției probabil nu afectează concluzia: care, din cauza non-va avea o semnificativă
P= 5 10152025% K3FeCeNe
15° s = 10256   10537108271113211461
Parabola 10256   10535108281113611458
Parabola care se potrivește cu datele:
s = 9992 + 51,42/? ψ 0,288/?2.
K3FeCW
Deoarece ambii coeficienți (L și B) ai acestei parabole sunt mai mici decât cei ai celei precedente, soluțiile de sare roșie cu conținut egal sunt mai deschise decât cele galbene. O soluție de sare galbenă -]-200H20 are o greutate specifică (/? = 9,27) de 1,0631, iar o soluție de sare roșie (/? = 8,42) de 1,0445, adică prima sare reprezintă cea mai mică sp. greutate într-o soluție echivalentă care conține aceeași cantitate de apă și cianogen feros, dar o cantitate mai mare de potasiu în comparație cu sarea roșie a Gmelinului și, în plus, volumul soluției de sare galbenă (3732) este mai mic decât volumul sare rosie (3764), astfel incat adaugarea de potasiu creste greutatea si reduce bataia. volumul soluției"
Boblovo, 1887, iulie.

Capitolul VIII
SOLUȚII DE SĂRURI DE OXIGEN
§ 139. Studiile acestor soluții sunt relativ mici, iar numeroasele lacune existente nu numai că adesea nu permit tragerea de concluzii generalizate încrezătoare, ci constituie și un dezavantaj sensibil pentru tehnologie. Deci, nu cunosc definițiile pentru soluții de săruri precum KMnO4, Na2SnO3, NaHCO3, sticla solubilă etc. și, de asemenea, nu există definiții pentru bătăi. greutatea soluțiilor pentru nici o sare de bismut sau uraniu, nici pentru o singură sare de hidrogen sulfurat, sau acizi azotos, sulfurați etc. Există cele mai multe date pentru solurile de acizi sulfuric și azotic. Le vom analiza mai detaliat; pentru alte săruri, voi rezuma doar ceea ce se știe în această privință, considerând că este prematur să discutăm un subiect care are o aprovizionare foarte slabă de cercetare experimentală. Și fac acest rezumat doar pentru a indica golurile existente pe care viitorii cercetători vor trebui să le umple în beneficiul tehnologiei și al teoriei soluțiilor. Am datele cunoscute pentru metale.
Din sărurile de litiu, Kremere (Pogg. Ann., 144, 41, 1861) și Kohlrausch (§ 129) au studiat soluții de sare de sulfură de litiu. Primul dă:
C = 7.415.322.629.4
19,5° d 19,5° = 1,05991,11781,16671,2081
P = 6.913.318.422.7

Expansiunea soluțiilor (la 19,5° v=1) a fost determinată și de el:
19,5° 10,4° 0°40°60°80°100°P15° - dt
¿ = 10544 v = 0,996561,006601,015391,026321,039056,6–2,2
10983 5736681512253137071l,5-2,7
11780 5336421407230533l719.7-3.1
Kohlrausch a definit:
p==5,00 9,93% Li2S04
15° 15,7°
s -la- = 1,0430 s = 1,0896
p= 5 101520% Li2S04
15° Kremere = 10424108721133411815
15° Kohlrausch= 10430 10904——
15° Parabola = 10431108801133911808
ds dp15° = 89919395
ds άΓ15° = -2,0 -2,6-2,9-3,2
Parabola corespunzătoare:
s = 9992 + 86,8p +0,200/ALi2SO4
Ca și în LiQl, aici expansiunea este mică, iar derivata ds¡áp este destul de semnificativă, dar se schimbă puțin atunci când se modifică compoziția.
Kremere (1. s.) a studiat și sarea de azot-litiu și, în plus, a determinat o parte din soluții cântărind Li2SO4, iar cealaltă - direct prin evaporare într-un jet de aer la 150°.

s == 12.714.226.440.641.854.877.479.4
19.5° d 19.5° „ = 1.06891.07691.13361.19301.19671.24491.31541.3194
P = = 11.312.420.928.929.535.543.644.3
62*

19,5° 19,5° 0o40°60°80°100°P
d = 1,0769 V = 0,994201,008361,018271,029841,0430212,4-3,5
1,1346 242939197631174378 21,1-4,6
1,1930 1331,010082059319344 1528,9–5,4
1,2550 0641041211332374417 31,7-6,1
1,3154 -1073214532664428 43,6-6,8
P: = 10203040% LiN03
s 15° =10605112741202012865
Parabola 10602112811203012850
ds
dp = 64717885
ds~dt = -3,2-4,5-5,7-6,5
5 = 9992 + 57,45r + 1,350r2. LiNO3
Pentru aceeași sare există o definiție făcută de Pr. Kanonnikov (ZhRFKhO, 122, 1884) în studiul puterii de refracție a luminii a compușilor cu litiu. A luat pentru dis-23 7°
soluție care conține 14,06% LiNO3 la -^-¿ = 0,08549, care
15°
dă $-£θ-= 10871, iar prin parabola 10869, prin urmare, această observație este în concordanță cu Kremersov.
Același observator a definit:
Sare de litiu formicCHL1O28,64%23,8° 5 20° –L .04280
Oxalic- »»C2Li2O43,31%21,6° s 20o -1,02510
Chihlimbar- »»C4H4Li2O48,58%23,0° s 20° -1,04876
Vin- »»G4H4Li2O®8,56%23,0° s 20° -1,05493
Aceste observații pot fi folosite în continuarea studiului subiectului, dar acum observăm doar că creșterea oxigenului în timpul tranziției sării succinice la tartric a răspuns cu o creștere a densității soluției (§§ 105, 107).

Pentru sarea de cărbune-litiu, Kohlrausch (1. s.) a determinat p = 0,20°/o, s = 1,0011, iar la p = 0,63 $ = 1,0049. Dacă luăm în considerare
expansiunea unor astfel de soluții slabe este doar puțin mai mare decât cea a apei, apoi pentru ultima soluție la sp. greutate = 10053, și apoi putem lua pentru soluții slabe $ = 9992-|-96p și vom vedea că sarea de carbon de litiu , ca [și] soluțiile NaHO, are, de asemenea, un coeficient A semnificativ mare la p, adică a creste foarte rapid densitatea la dizolvarea unor cantitati mici de sare. În aceasta, influența alcaline este evidentă, ale căror soluții (§§ 94 și 96) se aplică și apei și, prin urmare, ar fi deosebit de interesant să studiem în acest sens soluții ale altor săruri de Li, Na de low- acizi energetici și în special soluții de săruri acide, de exemplu NaHCO3, LiHCO3.
§ 140. Sarea de sulf-beril a fost cercetată de V. Ya. Burdakov (§ 114), care a preparat sare pură cu grijă deosebită. Au fost investigate trei soluții la mai multe temperaturi de la 0 la 22°. Prin interpolare se obțin numerele pentru 0, 10 și 20%, care sunt corectate pentru cântărire în aer și raportate la apă 4 °:
P = 3,406,7612,35%BeSO4(Be = 9,1)
0° s4° = 1,03171,06381,1189
10° 4° – 3116221169
20° 4° " 2855931134

15°
Pentru că obținem parabole:
s^ = 9991,6 4-89,0p 0,38/A $BeSO_4$
p — 5 s=10446, p=105=10920, p=155=11397.
Ambii coeficienți A și B sunt mai mari decât pentru Li_2SO_4, ca și pentru $BeCl_2$ în comparație cu LiCl și, prin urmare, soluțiile de sare de sulfură de beril vor fi mai dense decât sarea de sulfură de litiu la

acelasi procent. Dacă comparăm cantități parțiale, atunci Li_2SO_4 = 110, și $BeSO_4$ = 105,1, și deci soluția care conține -] - 200H20, pentru prima sare (p = 2,96)$ = 1,0251 pentru $BeSO_4$ (p = 2,84)$ = 1,0248, adică. Adică aici se schimbă ordinea și, în plus, exact în direcția în care, după semnificație, corespondența dintre mărimea greutății parțiale a sărurilor dizolvate și sp. greutățile soluțiilor lor parțiale slabe (§§ 128, 137). Este de remarcat faptul că LiCl dă o soluție mai ușoară decât sarea de beriliu corespunzătoare, iar greutatea parțială a LiCl este mai mică decât $BeCl_2$, iar pentru sărurile sulfat ordinea este inversată, soluția de sare Be este mai ușoară decât sarea Li, dar aici, deși puțin, încă greutatea parțială a sării să fie mai mică decât Li. Dacă numărul de atomi de clor nu este același în sărurile LiCl și $BeCl_2$, iar numărul de atomi de metal nu este același în particulele Li_2SO_4 și $BeSO_4$, atunci această diferență confirmă doar necesitatea de a reține soluțiile parțiale și nu echivalente, după cum rezultă din sensul acelei explicații ipotetice a corectitudinii observate, care este dată în § 128. Și întrucât convingerea trebuie dobândită numai prin verificarea consecințelor posibile, mi se pare util să subliniez că pentru sarea nitrat a beriliului , precum și pentru sărurile acizilor monobazici în general, trebuie așteptat același raport, așa cum se vede între LiCl și $BeCl_2$, și pentru sărurile acizilor dibazici, așa cum vedem între $LiSO_4$ și $BeSO_4$, deoarece toate halogenurile cunoscute, simple și complexe , cântăresc mai mult decât Li și Li2 mai mult decât Be. În acest sens, se poate presupune, de exemplu, că 15°
Soluția 5°/0 $Be(NO8)_2$ va avea sp. greutatea este mai mică de 1,0288 (5°/o soluție de $LiNO_3$) și putem în continuare, când comparăm metale mono și diechivalente în sărurile acizilor mono și dibazici, să vedem gradul de generalitate al corectitudinii expuse.
§ 141. Sarea de amoniu sulfuric investigată de Schiff (§ 22):
p= 4.80 9.6014.4019.2028.8143.19
19° ¿—=1.0275 1.05561.08291.11001.16551.2491

Datele sale corectate și interpolate sunt prezentate mai jos cu un rezumat al altor definiții.
Kohlrausch (§ 129) a definit:
p = 5,09 9,9019,9531,06
í° 16,4° = 1,0293 14,9°= 1,057515,6° = 1,115515,0° = 1,1792
Thomsen (Thermochemische Untersuchungen, B d. I, p. 50) dă:
t = 30 50100200
18° ¿ — = 1,1148 1,07741,04201,0214
p = 19,56 12,786,833,53

Pentru trecerea la 15° s-au luat soluții de Li_2SO_4, deoarece soluțiile de NH4d la același procent se modifică sp. cântărește aproape ca (puțin mai mult) soluții pentru capac (§§ 113, 115):

P = 102030400/0 $(NH_4)_2SO_4$

15° „40" Schiff 10572111461172312308

Thomsen 1059811161——

Kohlrausch 10582111601173З—

Parabola 1058111621173512300

ds ΊΓΡ^ = = 58.557.756.956.1

s = 9992 + 59. Sp — 0,04p2.$(NH_4)_2SO_4$

Parabola, care satisface destul de bine populația, arată că pentru sulfatul de amoniu, ca și pentru amoniac, derivatul scade odată cu creșterea conținutului de sare. Și întrucât datele care au servit la concluzie nu sunt numeroase, vom lua câteva observații fragmentare pentru persuasivitate. 20°

Ostwald (§ 7) dă pentru o soluție care conține 3,3°/0, t = 0,981070 și 0,980755, o medie de 0,98091, deci d

15°

= 1,01947 și, prin urmare, s-^- = 1,0187, iar parabola este 1,0184, ceea ce, în limita preciziei parabolei și a observațiilor lui Ostwald, este suficient de acord. Kanonnikov (§ 134) dă 25 0° pentru soluție la 29,41°/0 densitatea la -^õ- = 1,16893, de unde, numărând între ds

15°

15 și 25° înseamnă ^ = - 4,0, la s = 1,1708, iar parabola arată 1,1701. Prin urmare, parabola și consecințele ei pot fi considerate exacte până la + 7. Prin urmare, este cert că B este negativ aici, ca și în NH_4C1. Dar este pozitivă în NH_4Br și NH_4J (§ 130), și de aceea nu se poate crede că B negativ depinde de descompunerea sării de către apă. Aici, probabil, există un alt motiv și mi se pare că studiul acestuia poate contribui la clarificarea unor aspecte referitoare la densitatea soluțiilor în general.

Pentru sarea de azot de amoniu, există date Kohlrausch (1. p.):

p = 5,13 10,2130,0049,27

15,2° = 1,0206 13,6° = 1,043113,7° = 1,130815,7° = 1,2240

Thomsen (I. s.) după formula NH_4NO_3-|-tpH2O:

t = 52050100

18° ¿Îÿô= 1,2046 1,07431,03311,0180

p= 47,06 18.188.214,25

și Nicolas (Phil. Mag., 129 aug. 1883), care a exprimat compoziția lui 100H20 + nNH4N03:

n = 5 p = 18,18

20°

¿200 = 1,07685

40°

¿200 = 1,07372

n = 2,5 p = 10,00

1,04137

1,03957

η = 2,0 p = 8,21

1,03389

1,03238

Aceste ultime date arată că în mod voluntar diferă semnificativ de apă și

extinderea aici este aproape de expansiune

soluții de NaCl. Dacă, de exemplu, luăm prima, cea mai concentrată dintre toate soluțiile, atunci la 30 ° \u003d - 4,7, la -20 ° 40 ° deoarece s-^ = 10749,9, ca -^- = 10655,5, iar pentru o soluție care conține 18 ° / 0 NaCl, la 30 ° ^ = - 4,6 (§§ 19, 20). Prin urmare, pentru trecerea la 15°, se iau numărul de soluții de NaCl (§ 116):

p= 10203040% NH_4NO_3

Kohlrausch 15° s-^ = 10414108521130311788
Thomsen = 10400108181125711719
Nicolas =1041410853—_ 1

Toate datele lui Thomsen sunt mai mici decât altele și, prin urmare, luăm doar datele lui Kohlrausch și Nicolas. Apoi obținem o parabolă:

$^ = 9992+41,33r+0,085r1 2. NH_4NO_3

Parabola 1,0414 1,0853 1,1308 1,17812

21 6°

Kanonnikov (1. s.) dă d ~θ- = 1,0700 pentru 16,61°/0, prin urmare

150

Important este că $-£θ· = 1,0709, iar parabola este 1,0702. Din parabolă se vede că aici, ca și pentru NH_4Br sau NH_4J și pentru sărurile obișnuite, derivatul crește odată cu creșterea procentuală. Dacă comparăm soluții nepartiale de săruri de amoniu

1 Mai mult, diferența crește cu procentul. Este suficient să presupunem că Thomsen și-a făcut soluțiile sintetic și sarea pe care a luat-o nu a fost uscată pentru a explica diferența.

2 În Die chemische Industrie (244, 1886), Gerlach dă următoarele definiții, care din întâmplare nu au fost la dispoziție când am calculat inițial:

P= 10 2030405060
17,5°
jj-gõ 1.0425 1.0860 1.1301 1.1790 1.2300 1.2835.

și echivalent, atunci ordinea de mărime a echivalentului pentru cele 5 săruri de amoniu considerate va fi după cum urmează:

NH* +C1+ tSO'4-NO8+Br+J
Echivalent cu 35,5486280127
B \u003d -0,085 - 0,040 + 0,085 + 0,404 + 0,835

Ultima linie arată că coeficientul B (în parabole s = sQ-\-Ap-\-Bp2) crește odată cu creșterea echivalentului.Ordinea greutăților parțiale ale lui M este diferită:

NH*C1 $NH_4NO_3$$NH_4Br$(NH*)$2SO_4$NI4!
M = 53,5 8098132145

si ud. greutatea soluţiilor M-|-200H20 pentru cele cinci săruri considerate 15°

Axa este după cum urmează, pentru ^θ-:

(1,46%) 1,0038; (2,17%) 1,0082; (2,65%) 1,0135; (3,54%) 1,0201; (3,87%) 1,0210.

Prin urmare, ud. greutățile soluțiilor slabe de săruri de amoniu, compuse în același raport parțial, cresc odată cu creșterea greutății parțiale a sării, așa cum sa văzut în § 128 pentru metalele clorurate. Mi se pare, dar certitudinea, desigur, încă nu se poate naște, că pentru studiul proprietăților chiar și a unor corpuri atât de complexe ca soluții, comparând modificarea proprietăților cu modificarea

greutăților echivalente sau parțiale, putem avea același sistem armonios pentru corpurile complexe. pe care le obținem pentru elemente, comparându-le după greutatea atomului. Dar este necesar să se compare soluțiile de săruri de Na, K și alte metale exact în același mod, așa cum se face pentru sărurile de amoniu, pentru a vedea dacă semnele de comunalitate menționate mai sus sau doar constituie o caracteristică a investigației. soluții de săruri de amoniu.

Între ele sunt cunoscute, conform definițiilor lui Favre și Walson (§ 25):

20°?

(NH4)2B407; c = 9,6; p = 8,8; d = 1,0678 (NH4)2GO3; c = 4,8   - 1,0178

Conform definițiilor lui Ostwald (§ 7):

Sarea   formicaGHNH4O2p = 3,15¿200=1,0090
Acetic   »G2H3NH4O23.851.0087
Monocloroacetic »G2H2G1NH4O25.571.0209
Două-   »»G2HG12NH4O27.201.0299
Trei-   »»G2G13NH4O28.921.0408
Propionic »G3H5NH4O24.551.0085
Ulei »G4H7NH4O25.251.0080
Isooil   »G4H7NH4O25.251.0082
Glicolic   »G2H3NH4O34.151.0281
Lactate   »G3H5NH4O34.851.0187

Ostwald (J. pr. Ch., 18, 1878) are o serie de definiții fragmentare similare ale soluțiilor de săruri de amoniu ale acizilor dibazici și tribazici, dar nu consider necesar să le dau, deoarece soluțiile unice, în plus, nu sunt echivalente. și nu parțial, nu poate răspunde la întrebările care apar în studiul soluțiilor. Dar pentru acizii monobazici, datele sunt date pentru a putea compara cu soluțiile corespunzătoare de săruri de potasiu și sodiu și acizii înșiși, deoarece aceste soluții au fost observate și de Ostwald. Voi observa că soluțiile de săruri de amoniu ale acizilor grași omologi au ieșit scăzând în densitate pe măsură ce greutatea sau cantitatea parțială de carbon crește, iar acest lucru pare să contrazică ceea ce arată clorurile metalice (§ 128), în plus, soluțiile nu sunt echivalente. . Astfel, o soluție de sare formică conține 107,6 particule de H_2O per particulă de sare și o soluție de sare de ulei 105,3 H_2O. Daca aceasta solutie ar fi echivalenta cu solutia formica, ar iesi si mai usor, pentru ca ar contine mai multa apa si mai putina sare. Este probabil să se folosească același principiu aici - complexitatea grupului sau a radicalului, conform căruia clorura de amoniu nu intră în seria clorurilor metalice. Poate că, cu cercetări suplimentare, se vor găsi în astfel de fenomene indicii ale unei proprietăți prețioase pentru a judeca o astfel de diferență, pe care foștii chimiști au exprimat-o în

conceptul de radicali simpli și complexi, sau de simpli și combinații de compuși arcani.

Deși raporturile de volum ale soluțiilor nu formează subiectul direct al studiului meu, voi atinge din nou (§ 115) expansiunea care are loc atunci când amoniacul solid este dizolvat în apă, tocmai pentru că a fost mult timp citat ca un fenomen excepțional observat în timpul dizolvare. Pentru o mai mare simplitate a judecății, luăm din tabelele

lui Landolt densitatea a cinci săruri de amoniu pe care le-am luat în considerare:

NH4C1 NH4BrNH«JNH4NO3(NH4)1 2SO4
Solid 1.522.3912.44 21.741.76
s soluție 10% 1.02961.05601.06061.04141.0581
s 20% " 1.05831.12091.13871.08531.1162

Volumul de apă inclus în soluția 10°/o-th = 90,08, în 20°/o-th = 80,07 cu. cm, dacă procentele sunt numărate în grame. Volumul a 10 g de săruri:
6.58 4.184.105.755.68 cu. cm
Prin urmare, până la suma volumelor de sare dizolvată în apă și apă este egală cu: [formarea unei soluții de 10 ° / 0-a
96.66 94.2694.1895.8395.76 pui. cm,
iar dupa dizolvare obtinem volumul
97.13 94.7094.2996.0394.46 pui. cm
Pentru 20°/0-a volum de soluție:
la: 93.2388.4388.2791.5791.43
dupa: 94.4989.2187.8292.1489.59
În consecință, expansiunea în timpul formării soluțiilor - din apă și sare este deosebit de clară pentru NH4C1, NH4Br și NtPNO3, adică pentru săruri, dintre care una are un derivat descrescător,

1 Conform lui Nicol 2.379.
2 Conform lui Nicol 2.464.

iar celelalte două cresc; expansiunea în timpul formării NH4J este îndoielnică, iar pentru sarea sulfat există compresie în timpul dizolvării și, deoarece modificarea volumelor în timpul tranziției substanțelor solide la starea lichidă este foarte diferită și chiar poate exista fie compresie, fie expansiune, mi se pare că întreaga problemă a expansiunii la dizolvarea NtPCl nu are nicio importanță pentru înțelegerea esenței materiei, constituind doar un fenomen trecator.

§ 142. Kremer pentru sare sulfat în primul său articol (§ 5), prin urmare, fără a corecta pentru cântărire în aer, a determinat:
c= 2,98 5,928,6911,7814,25
19,5° ^19 5° — 1 θ262 1,05091,07331,09771,1162
-p = 2,89 5,598,0010,5412,47
Pentru două soluţii, el (§ 139) a determinat expansiunea, considerând

volum la 19,5°= 1 (datele nu sunt disponibile la 0°):

19,5° . 19,5° 40°60°80°100°P15°30° dt
¿=1,0627 v = 1,007461,017081,028721,042177,1—3,0—3,9
1,1165 82618022946423012,5—3,9—4,5

W. Schmidt (Pogg * App., 102, 131, 1857), explorând endosmoza soluții de Na2SO4, determinate, aparent cu mare grijă, bate greutatea soluţiilor din această sare. , dar nu am găsit o indicație, când ka-
cărui temperatură sunt date bătăi. greutate, deși este indicat că se face corecția pentru gol și referire la apă la 4 °. Pentru soluție s-au luat numerele Marignac, care sunt date mai jos, pentru o soluție de Na2SO4 100H2θ (= 16,58°/0 sare cristalină) și prin interpolarea numerelor Schmidt, sp. greutate pentru o soluție de aceeași compoziție. S-a dovedit a fi = 1,06659 și o astfel de bătaie. greutatea Marignac

corespunde la aproape 16°, adică temperatura la care Schmidt dă (§ 116) definițiile sale pentru soluțiile de NaCl. Autorul a exprimat compoziția pf în procente de sare apoasă și le-a dat până la zece

miimi, dar ne limitam la sutimi, iar in oud. greutate 5 zecimală:
p'= 1,97   3.935.087.3312.94
16° s = 1,00780 1,015591,020191,029141,05174
p = 0,87   1.732.243.235.71
p' = 15,7119,5623,57
16° s 4° = 1,063011,078801,09536
P = 6,93S,6310,39
G. Schiff (§ 22) a avut o soluție puternică, din care 11,222 g au dat 2,437 g de $BaSO_4$, deci conținând 13,23 ° / 0 Na_2SO_4, și a diluat-o astfel încât a obținut soluții care conțin 6, 4, 3, 2, 1 noua de cantitatea inițială de sare:
p — 13,23 8.825.884.412.941.47%Na2SCH
19°
¿^ = 1,1222   1,08061,05331,03981,02631,0131
Gerlach (Spezifische Gewichte der gebrauchlichsten Salzlõsungen, 1859, pp. 20 și 104) a definit densitatea și expansiunea:
P \u003d Z 468
15°
=1,01822   1,036501,055001,07375
10   12% Na2SCH
1,09275   1,11217
5%   V 0o = 1
28,1° = 1,0068   76,4° = 1,03055
47,4 =1,0142578=1,0316
64,5 =1,02335 100=1,0461
10% V 0o = 1
24,4° = 1,00645 70,5° = 1,0290
32,7=1,0096   71,5=1,0294
45 =1,0148 100 =1,0472
Kohlrausch (§ 129) a găsit:
p = 5,11
s-^- 19,0° = 1,0458
10,28   15,37% Na2S04
16,5° = 1,0946
20,7° = 1,1452

Marignac (§ 19) a exprimat compoziția Na1 2 *SO4znH2O:
tp   PSi = So + Dt + EP   30°
25   23,9812439,3 -4,478g -0,01361g2 -4,89 -5,29
50   13,6311335,0 - 3,020g - 0,02533g2 - 3,78 - 4,54
100 7,3110704,5 - 1,785g - 0,03624g2 - 2,87 - 3,96
200 3,7910364,0 - 0,855g - 0,04547g2 - 2,22 - 3,58
400 1,9310187,0 - 0,464g - O.i4774r2 - 1,90 - 3,33
Ostwald (§ 50) a dat   1 la 20° 20° (în gol), iar noi îi urmăm calculăm   densitatea d:
p= 14.20   7.104.73   3.551.7750.89
20e d2Õ° = 1 13358   1.065091.04315   1.032281.016131.00809
Pentru chit, extensie: 1

conținând
3,55°/0, Ostwald (§ 103)
defini
0° 20°40i
60°
v=1 1.0034091.0102491.019738
Nicol (§ 141) a dat următoarele definiții:
P = 1 2
20°
2^0=1,06744
n = 0,5
20°
ÕHõ = 1,03466
p = 7,31
40°
40^=1,06594
p = 3,79
40°
/fio == 1*03385
Având în vedere numărul mare de definiții complete și sistematice, consider că este de prisos să citez definițiile lui Favre și Walson

1 Pentru această soluție, Ostwald dă de două ori volume ușor diferite față de cele indicate mai sus, dar mă mărginesc la datele sistematice ale studiului din 1880 (J. pr. Gh., 22, 305).

2 Există o greșeală de tipar la pagina 129 din memoriile sale, scrie 2 și 1, apoi 1 și 0,5,
la pagina 122 tipărit corect.

(date 3 zecimale), Beylyptin (soluțiile sunt doar slabe), Thomsen (3 soluții), Sorby (expansiunea de 25 ° / a 0-a soluție), Ka-nonnikov (1 soluție) și altele.
Efectuarea tuturor calculelor în modurile descrise mai sus
capitole, pentru
modificări de densitate
solutii primite
urmatoarele date:
Kremere
Í ds 15° = -2,5 p- 51 dt 30° = -3,6 _ Í dș 15° = -3,4 p- 10 (¿í 30° = -4,2
Gerlach
-2,5
-3,55
-3.1
-0,1
Marignac Ostwald Concluzie
-2,46 -2,5-2,5
-3,68 -3,7-3,6
-3,24 --3,2
—4,18 ——4,2
Comparația cu soluțiile de NaCl (§ 116) arată că modificările sp. greutățile sunt aproape aceleași cu același procent de săruri. Folosind numerele găsite, și pentru soluții mai concentrate datele lui Marignac, dând 15 °
la și interpolând, obținem pentru ud. greutăți:

P = 2461015
15° Kremere 10174103571054110921—
Schmidt 10182103631054710919—
Schiff 10171103531053810910—
Gerlach 10174103561054110918—
Kohlrausch —10364105521093411432
Marignac 1018010360.105471092711420
Ostwald 1017610359105451092411417
Nicole 101751036010547——
Ieșire 1017610359105451092211423
Parabola 1017410358105461092511424
ds ~P15° = 91.492.994.397.2100.8

Parabola 1 a fost folosită pentru calcul
s 9992 + 90,2r + 0,35r2 *. Na2SO4
15°
Această parabolă dă pentru 23,98% s ^θ-= 1,2357, iar Marignac 1,2369, astfel încât aceeași parabolă este probabil aplicabilă până la 25%, iar astfel de soluții sunt deja suprasaturate și, prin urmare, soluții suprasaturate și în raport cu sp. greutatea, precum și celelalte proprietăți ale lor, sunt, fără îndoială, în legătură directă cu cele obișnuite, astfel încât suprasaturarea și, în consecință, saturația este o proprietate care nu depinde de ceea ce se întâmplă în soluția în sine, ci doar de aderența particulelor. a substanţei dizolvate.
Pentru soluțiile de sare de sodiu sulfuric acid, Marignac (1. p.) a dat următoarele definiții pentru NaHSO4 + tiH2O

m	Ps3-So + Dt + Et2	15° 8
25	21,0511833,2 -6,344g - 0,00252g211737,5	
50	11,7711000,7 -3,680g - 0,02564g210939,7	
100	6,2510526,7 -1,959g - 0,03921g210488,5	
200	3,2210272,9 -0,893g - 0,04833g210248,6	

s = 9991,6+ 77,92/? + 0,239/?2. NaHSO4
Această parabolă, care satisface bine soluții puternice, dă pentru NaHSO4 200H20 $= 10245,0 în loc de 10248,6; încât, poate, chiar și aici pentru soluțiile cele mai slabe, ca în acidul sulfuric, va trebui să se recunoască o parabolă specială. Dar consider că nu este de prisos să subliniez aici că datele pentru cele mai slabe soluții de acid sulfuric merită încă o verificare. Nu este inclus în comparația detaliată a soluțiilor de Na2SO4, NaHSO4
1 Poate că, pentru cele mai slabe soluții, aici este nevoie de o parabolă specială,
ca și pentru H2SO4, dar panta sa diferă puțin de următoarea parabolă și op-
Diviziile nu sunt suficient de de acord între ele pentru a da încredere studiului.

și H2SO4, pentru că ne-ar ademeni în interese de natură specială, la care, poate, altă dată, voi găsi util să mă îndrept, dar numai, pentru comoditatea comparațiilor și a integrității sistematice, în paragraful următor (§ 142a).) calculez sp. greutate
15° H2SO4 soluţii la . Kremer în primul său

Pentru sare de azot de sodiu NaNO3
memoriu (§ 5) definit:
c= 13,71 29,4147,0366,2886,05
19 5° ^19 5° -1,0844 1,16671,24501,31761,3805
p= 12,06 22,7431,9939,9046,25
Și în „Poggendorffs Annalen” (-Z-Z4, 41, 1861) a dat volumele (19,5° = 1):
19-5° d 19,5° 0°40°.60°80°100°80 — 816816 — 890
1.1062 0.992721.009611.020761.033361.047466070
1930 07111022278357749698592
2640 989941156236636535030102102
3351 9621174237636184980107112
Aceste schimbari greutatea de la încălzire este mai mare decât cea a NaC], deși mai mică decât cea a HNO3 la aceeași sp. cântare.
Kohlrausch (§129) a definit:
p = 5,02 10,0420,06 NaN03
o—= 1,0329 1,06851,1447
t = 18,0° 17,6°17,6°
Page și Keitley (§ 25) pentru soluția c = 84,21 dau d = 15,6
= 1,37823 și pentru c = 84,69 la d = 1,37835, medie c = 84,45, la d = 1,37829 sau pentru p = 45,78, ca la - 13779,

Nicol (§ 141) a exprimat compunerea
n = 52,52
20° ¿200 = 1,13790 1,073661,05980
40° = 1,13359 1,070861,05738
p= 19,10 10,568,63
Ostwald (§ 7, 123) dă pentru o soluție care conține 4,25°/0 = 0,971899 și 0,971512 și, prin urmare, media d = 1,02917, de unde 20°
5-^ = 1,02738. Pentru această soluție, el a determinat expansiunea: 0° = 1, 20° = 1,003861, 40° = 1,011123 și 60° = 1,020983, iar din aceasta derivă s = 10286,0, ^15° = -2,4, = 50-$1b 27; $]5-$30=45.
G. Schiff (§ 22) a definit:
p= 46.48 30.9920.6615.5010.335.16
20,2° d 2o 2° — H .3806 1.23261.14781.10751.06981.0342
Din datele de mai sus rezultă:
P = 510203040450/0
15°
Kremere s = -1069211449122811319113687
Schiff 1033110674114271225713170136641
Kohlrausch 103361069111448———
Nicole —1069511453———
Ostwald 10338——————
Page și Kate sunt pe ea ——————13694
Parabola 103351069111439122651318213671
ds dp~ 7072778896100
ds
dt -2,5-3,5-4,9-6,0-7,0-7,3
Lipsa unui acord suficient între date nu ne permite să judecăm soluțiile NaNO3 cu deplină certitudine, dar în esență
1 cifre Schiff, începând de la 10%, sub Kremers și altele aproximativ la 20.

Conform informațiilor disponibile, o parabolă nu este suficientă și fața a două parabole se află lângă NaNO315H2O = 23,94°/0, când s^ = 11747: sÇ = 9992 + 67,35p + 0,25p2;   NaNO3 (I)
= 9992 + 63,76? +0,40/A NaNO3 (II)
În acest caz, diferența dintre calcul și observații este mai mică decât între lecturile cercetătorilor individuali. Dar, totuși, cu un acord atât de mic al datelor ca aici, ne putem limita la o parabolă
s = 9992 + 65,76r + 0,356r2.
Acesta oferă pentru procentele de mai sus:
5=10330   10685114501228213188136 72,
și prin urmare poate înlocui cele două parabole anterioare. În consecință, în cazuri precum cel în discuție, nu poate exista o concluzie sigură, și întrucât în multitudinea de soluții care rămân neanalizate apare aceeași, sau chiar mai îndoielnică, poziția subiectului, prefer în astfel de cazuri să mă mărginesc pt. deocamdată la o reducere a observaţiilor existente, fără a intra în analiza acestora. Dacă mai târziu voi obține timp și ocazie, voi studia aceste soluții și voi încerca să dau concluziile cele mai probabile în scopuri practice, iar pentru teoria subiectului pot fi potrivite doar astfel de date care prezintă semne de acuratețe considerabilă. Metodele evidențiate în capitolele precedente sunt, fără îndoială, aplicabile tuturor soluțiilor, dar precaritatea concluziei nu justifică o analiză foarte atentă a datelor dacă acestea suferă fie de neverificat, fie de lipsă de armonie și acuratețe. Acele date pe care nu le înțeleg deloc, dar sunt date pentru exhaustivitatea revizuirii studiilor disponibile, sunt dactilografiate cu litere mici [60].
§ 142a. Pentru a facilita compararea soluțiilor de Na2SO4 și H2SO4, consider utilă recalcularea parabolelor legate de sulfuric.

acid, și anume la , întrucât în Cap. III sunt date pentru . Să luăm drept rezultat pentru soluțiile slabe numărul unu (ca în § 66) din Marignac (§ 34), deoarece acestea, fără nicio îndoială, diferă aici în acuratețe și sunt de acord cu cele mai bune definiții.
Ostwald și Kremers:1
m= 400   20010050251510
p = 1,34   2,655,169,8217,8826,6335,25% H2*SO4
15°
s ^õ- = 10083.3 10171.110340.010664.811257.311936.912646.4
Parabola 10083.7   10170.810340.110665.711256.811936.912645.9
Calculul se face prin parabole:
$ = 9991,6 + 69,93r - 0,87r2; H2SO4 (I)
sl-~-= 9991,6 + 66,09/? +0,2612/L2 H2SO4 DI)
Pentru compusul de tranziție: H2SO46H2O (47,57%), parabola dă s = 13726,5. Pentru calculul următoarelor două parabole, iau datele lui Kremers (§ 33), deoarece sunt mai clare decât toate celelalte și sunt foarte apropiate de concluziile lui Beano, după cum se poate observa din comparația § 51, și Le adaug definiția mea pentru H2SO4H2O (§ 49):
1   Acum că este deja sigur că în anumite zone datele unui observator cunoscut sunt exacte, această metodă este posibilă, dar mai devreme nu puteam să mă țin de ea.
2   Deoarece în parabola (II) s \u003d s0 + Lp + Bp2, coeficientul A la 0 ° (§ 64) = 71,16, la 15 ° = 66,09 și la 30 ° (§ 66) = 62,67,

atunci schimbarea sa poate se exprimă în funcție de temperatură: A = 71,16 - 0,393g ψ 0,00367g2. În același mod, B \u003d 0,2035 + 0,00458g - 0,000049g2. Rețineți că în jur de 50° A atinge cele mai scăzute valori și B cele mai mari, iar aceste rapoarte se pot datora „temperaturii caracteristice” soluțiilor de acid sulfuric.
Mai observ că diagrama de la § 70 arată clar influența corpurilor limitatori H2SO46H2O (47,57%), H4SO5 și H2SO4 asupra . Deci, până se specifică primul”
limite, curba pentru 10° este convexă față de axa y și după 47% din convexitatea sa este îndreptată spre axa absciselor.

c = 101,4 126,7147,1171,1207,1250,6
p= 50.3455.8959.5363.1167.4471.48% H1 2 *SO*
Kremere 15° •40 = 1401514570149711535515840163181
Parabola 140151458214967153561584016306
=9992 + 59,88r + 0,3980r2 H2SO4 (III)
În această parabolă, bazată, printre altele, pe ipoteza (§ 65) că trece prin apă, este remarcabil că coeficientul B la p2 pentru 15° s-a dovedit a fi exact același ca la 0°, în timp ce coeficientul A scăzut așa cum și ar fi trebuit să aștepte. 15°
Pentru compusul de limită H2SO42H2O la -^-5=16500.
În regiunea (IV) mai avem:
c = 316,9 453,2536,7t = 1 2
p= 76,01 81,9284,2984,48
15° s = 16860 175251776117777
Parabola 16858175221776117781
= 323,17? - 1,334r2.H2SO4(IV)
Pentru această parabolă, se păstrează forma care i-a fost dată în calculul legat de 0 °, adică constanta C \u003d 0.
Pentru regiunea (V) se ia, pe lângă s = 17 781 pentru H2SO4H2O și $ = 18371 pentru H2SO4 la ^5, încă 18 277 pentru H2SO4 -|-0,5H2O conform § 51 și conform § 37, și aceste numere dau o parabolă:
s^- = 18371 + 20,50 (100 - p) - 3,77 (100 - p)2. H2SO4. (V)
1 Acest număr este conform § 59, iar cele precedente conform § 33, dar nu am luat date pentru c = 358,8 și 405,7 (p = 78,65 și 80,22), deoarece acestea sunt îndoielnice (§ 54).
19,5°
2 Aceste numere sunt obținute direct din definiția lui Kremers pentru ^g >
15°
aducându-le conform propriilor date la -jy ·

Folosind numerele §§ 37 și 51 pentru acidul fumos, se obține:
= 18371 +127,5 (p -100) + 3,7 (100 - p)2.
H2SO4(VI)
Hβ insistând asupra comparației derivatelor la 0 și 15° și asupra altor proprietăți ale parabolelor obținute, precum și asupra raportului dintre parabolele H2SO4, NaHSO4 și Na2SO4, voi observa doar că:
Oud. greutatea soluției de H2SO4 ψ200H20 at
NaHSO4 4- 200H20 »
Na2SO4 + 200H20 »
15°

40 = 10171
10246
10339
98
120
142
M =
»
»
»
»
»
»
§ 143. Pentru $NaClO_3$ Kremere (§ 131)
ofera:
9,90
20.82
32.18
46.03
56,90
, 19-5°
o 19,5°
1,0626
1,1250
1.1836
1,2479
1,2937
Densitățile sunt date în aer. Nicole (§ 141) pentru o soluție de $100H_2O$ + $NaClO_3$ 20°
dă densitate (în vid) d - = 1,03844.
Pentru $NaBrO_3$, Kremere simultan cu sarea precedentă determină:
c = 1,80
¿4£-=1 0145
3,63
1,0292
5.47
1,0436
7.48
1,0593
9.01
1,0707
Pentru o soluție de 8,13 g de $NaJO_3$ la 100 g de apă, Kremere (Pogg. Ann., 99f 25) dă 19 5o
densitate (în vid) ——=1,0698.
1U .0
Pentru sare de sulfură de sodiu, Schiff (§ 22) determinat (densități în aer):
p' = 56,88
d = 1,3434
19°
37,92
1,2170
25.28
1,1396
18.96
1.1030

12.64
1,0674
6.32
1,0338
procent
Conținutul p' exprimă $Na_2S_2O_3 5H_2O$.
Datele pentru soluțiile de borax sunt doar fragmentare și nesigure.
sare cristalină
(Michel și Kraft, Favre și Walson)

Pentru sarea obișnuită de fosfor de sodiu $Na_2HPO_4 + 12H_2O$, G. Schiff (1. p.) oferă un număr mare de definiții (densitate în aer, conținut p' de sare cristalină):
p'= 10,59 6.995.294.663.502.331.17
|^= 1.0442 1.02921.02201.01981.01601.01141.0067
El a făcut, de asemenea, definiții pentru sarea trimetalic $Na_3PO_4 12H_2O$:
p' = 22,03 17,6011,008,804,40
.15° =1,1035 1,08121,04951,03931,0193
În același timp (1860) a determinat densitățile soluțiilor corespondentei
săruri de arsenic won ampo, și anume: Na_2HAsO_4 -f- $12H_2O$:
p'= 35,9 23.916.012.08.04.0
, 14°
d - = 1,1722 1,11021,07141,05251,03441,0169
și $Na_3AsO_4 + 12H_2O$:
p'= 21.10 16.8810.558.444.22
¿112=1,1186 1,09381,05771,04601,0226
17°
Ostwald (§ 7) are și săruri polibazice,
definiţii pentru
20°
soluții ale unora, de exemplu, Na_3PO_4 (-£ la ?22 = 0,967987), Na_3HPO_3 (0,971311), Na_3AsO_4 (0,963774), dar concentrația lor mi se pare că nu este suficient de clar. Trebuie să ne gândim că soluțiile de Na_3PO_4 și Na_3AsO_4 conțin - particule gram la 1000 g de soluție,
6 la număr - particule. El a dat și definiții pentru
(1 20° \
2qõ ~ 0,9596091 . Na_2GrO_4 (0,963995)
un Na_2HPO_3 conţine
solutii similare
si pentru mai multi
săruri de sodiu ale acizilor organici dibazici și tribazici, dar aici, pentru mine, există și o îndoială cu privire la concentrație. Să ne oprim doar asupra datelor lui Ostwald pentru acizii organici monobazici, pentru care sunt date densitățile sărurilor de amoniac (§ 141). Conținutul de soluții este determinat de faptul că a fost luată o jumătate de gram de particulă de sare la 1000 g de soluție. De exemplu, pentru sare de sodiu formic

32 g sau p = 3,2%. Ostwald dă aici, ca în majoritatea studiilor sale,
1 20°

date, nu densitatea d, ci volume specifice, adică - la ——— , corectare pentru
cântărind în aer, judecând după memoriile, realizate de autor. Aici sunt
date pentru acizii înșiși și pentru sărurile lor NH4, Na și K, pentru a facilita
„personalități:
în soluțieAcid de potasiuSodiuAmoniaic
nxalt KHsalt NaXsalt NH«X
Acid formic L = 0,988146 a0,9755770,9784510,990998
Oțet „991468975825978091991320
Acid acetic monocloric 966689964116966975979521
Dvuhlornaya »»947377955487958361970909
Tricloric »»922659945342948179960717
Acid propionic993500975999978905991559
Ulei "995356976504979416992086
Isooil "995592976281979199991881
Glicolic »954311957297960233972628
Lactate „973572966253969168981636
Nikol (Phil. Mag., 131, aug. 1886) a determinat și densitățile soluțiilor
_ 40°. și 2) W
100H2O + n particule de sare de sodiu
,h 20° la 1) — r 7 20°
20° 20° n = 1 n = 2 4^2 40°
40° 40°2 (P 20°
sare furnică 1.023451.022761.045611.04436
Oțet „1.022801.022181.043801.04279
Ulei "1.022781.021841.043491.04173
Pentru soluțiile de sare de sodiu acetic $C_2H_3NaO_2$, există, în plus, date:
1) Franz (§ 127):
p = 51015202530
aproximativ 17,5°
5 "4^—= 1,0292 1,0538 1,0802 1,1074 1,1374 1,1706
2) Favre și Walson (S. g., 7P, 1874). Ei exprimau compoziția după conținut
Particule de 7V grame de sare cristalină C2H3NaO23H2O (densitatea sa este de 1,441) la 1000 r de apă:

0 23,25° _ d 23,25°1,000/V = 5d 23,25° _ 23,25°1,128
1 0376 143
2 0667 156
3 0908 168
4 1119 178
3) Kohlrausch (§ 129):
p = 3,76 7,5120,02% sare anhidră
18,1° 17,2°17,9°
s -40-= 1,0181; s-^- = 1,0380;s-^3- = 1,1054
4) Thomsen (Thermochemische Untersuchungen, Bd, I, p. 51): G2H3NaO2¿-4-mH2O: m = 2050100200 ¿^2=1,09931,04421,02301,0120 18°
și 5) Gerlach (Die Ghemische Industrie, 242, 1886):
p = 5 10152025% NaC2H3O2 + 3H2O
dE±_ = 1,015 1,03Г 1,047 1,063 1,0795

Cred că acum nu este posibil să fim de acord asupra acestor definiții și să ne oprim la ceva.
§ 144. Dintre definiţiile sistematice referitoare la
la soluții de carbonat de sodiu Na_2CO_3, știu:
1) Gerlach
gen, 1859, p. 17 și 107):
P = 2468101214%
15° 50 GBP=1,02101 1,042011.063091.084301.105711.127401.14950
El a definit și extensia, pe care o dau direct sub formă de ds
, adică schimbă bătăile. greutate și numai pentru temperaturi obișnuite. Deci, de exemplu, Gerlach dă pentru o soluție 5°/0, numărând volumul la 0° = 10000, următoarele volume: 26,5°=-.

= 10067, 38,2° = 10116, 39,0° = 10114, 53,4°= 1018,2, de unde deducem, presupunând lemn. în ɵ cu O ° \u003d 5o, 4to5¿ \u003d 50 (1-20.00),-000. prin urmare, la 0 ° = -1,8, la 15 ° = -2,8, la 30 ° = -3,8, 0 ° deoarece ud. greutatea soluției 5% la ^=10549. Datele pentru o soluție de 10% arată că la 15° = -3,6, pentru o soluție de 15% = -4,4. Aceste schimbări de temperatură greutăţile sunt apropiate de cele caracteristice soluţiilor de NaGl. Interpolare directă a datelor 15° pentru densitatea β- duce la o parabolă d - 10.000 -|- 104,45p -J--|- 0,150p2, și deoarece, numărând apa la 4° ca 10.000, trebuie să înmulțească d cu 0,99916, atunci când ^-$ = 9991,6-|- 104,37ρ-]-θ ^θP2
2) Kohlrausch (§ 129) a definit:
p = 4,99
18,1°
-45-= 1,0510
9,98
14.97
17,8° = 1,1043
19,1° = 1,1582
De aici găsim:
p= 5 1015% Na2GO3
15° 5-^=10520 1105611603
9992 + 104,7r 0,18r2 = 105201105711603
Cifrele Kohlrausch sunt puțin mai mari decât mici și, prin urmare, putem recunoaște:
s = 9992 + 104,5/, + 0,165/,2,1
Gerlach, dar diferența
Na_2CO_3
1 În ceea ce privește soluțiile de sodă, trebuie menționat, pe baza celor spuse în §§ 94 și 95, că cele mai slabe soluții ocupă un volum mai mic decât apa pe care o conțin, deoarece A este mai mare de 100. Astfel, de exemplu, 1000 g 1000
Soluția 1% este ocupată la 15° volum θθθ7 = 990,4 cu. cm, iar 990 g de apă conținută în soluție ocupă un volum de 990,8 metri cubi. vezi Acest lucru este în conformitate cu ceea ce am văzut pentru soluțiile NaHO. Și aici se poate observa clar că contracția excepțională care se observă, așa cum spune, nu depinde deloc de dezvoltarea forței de afinitate pentru apă, ci este doar rezultatul relației dintre proprietățile apei și

3) Favre și Walson (§ 143) și 4) Schiff dau densități, exprimând conținutul de sare cristalină Na2GO310H2O, în plus, N este numărul de semiparticule gram (143 g) de sare la 1000 g de apă, iar p este numărul procent de sare apoasă:
LH = 1 234567
23^ = 1048 ¿3,3° 1,0861,1171,142 1,1631,1821,198
densitatea sării anhidre 2,407, apă 1,456.
Y = 48,81 32,5421,7016,27 10,855,425
¿222 = 1,1995 „23° 1,13071,08591,0638 1,04301,0219
5) Thomsen (§ 143) determinat pentru Na2GO3 + znH2O:
50 100200
¿122=1,1131 1,05931,0306
§ 145. Pentru sarea de sulf de magneziu MgSO4, Gerlach a determinat (Spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlõsungen, 1859, p. 22 și 106):
p= 5 10152025%
15°
d^=1,05154 1,105291,162221,222121,28478
Aceste numere corespund parabolei d = 10000 99.52r0.576r2,
prin urmare,
15° s = 9992 + 99,44r + 0,576r2.
Conform definițiilor lui Gerlach, expansiunea soluțiilor de MgSO4 este exprimată prin următoarele volume, luând în considerare volumul la 0° = 10000:
compuși de sodiu precum NaHO și Na2GO3, deoarece K2CO3 are o afinitate la apă, evident, mai mult decât cea a Na2GO3, iar între timp, toate soluțiile de K2CO3, chiar și cele mai slabe, ocupă un volum mai mare decât apa pe care o conțin.
Trebuie să remarc că fenomenul de mai sus a fost unul dintre cele prin care am fost convins că în studiul soluțiilor este mai avantajos ca esența chestiunii să fie luată în considerare direct oud. greutăți, nu volume. Mai observ că pentru Na2GO3 coeficientul B la p2 = +0,166, iar pentru NaHO = -0,167.

1005
5%10%20%25%
10° 10011.51001810025.51.1027
15 213039.541
20 33445455
25 47597070
Unde găsim:
ds
*15° = -2,2
-3,0
-3,5
—3.6
Aceste valori sunt mai mari decât pentru MgCl1 2 (§ 117), nu numai pentru același p, ci și pentru aceeași s, dar nu cunosc alte observații privind expansiunea soluțiilor de MgSO4, deși există multe definiții ale densități. Dintre acestea, luați în considerare datele lui Kohlrausch (§ 129):
p = 4,95 10,09
15,4°
s -ξó- = 1,0504 15,8° = 1,1061
Ei dau:

P=5
15°
5-^=10510
9992 + 101,2r + 0,54r2 = Yu511
14.9524.97
15,5° = 1,1595 i15,3° = 1,2855
10 1525% MgS04
11053 1160312860
11058 1163112859
Oudemans (§ 117) a exprimat compoziția prin conținutul de cristalin sare MgSO4-]-7H2O și, prin urmare, p \u003d 0,4878//, unde p este procentul
sare de apa:
11,2° 11,2°
0 s - 9996p' = 25s-^õ- = 11289
5 102463011566
10 104973511850
15 107544012140
20 11018
Aducând ud. greutatea k și exprimând compoziția în procente p a sării anhidre, obținem o parabolă: $ = 9992-}-θ9·03ρ-]-0,542ρ2.
1 În acest număr, probabil că există o eroare, judecând după restul nym.
Biblioteca „Runpverse”
1006
STUDIUL SOLUȚIILOR APOSE DUPĂ GREUTATE SPECIFĂ
Considerând că este posibil să nu ne oprim asupra datelor fragmentare ale lui Ostwald la =0,970075, p=3%), Nicolas (207H1 2O-4--f-MgSO4 la | ^$ = 1,03201), Kanonnikov (18,97% sare cristalină 1,09629j și altele şi chiar peste sistematice
observațiile lui Schiff,1 Favre și Walson2 și Thomsen,3 consider că este necesar să luăm în considerare observațiile recente ale lui McGregor asupra soluțiilor slabe de MgSO4, printre altele, deoarece acestea au fost făcute cu scopul de a afla dacă acelaşi fenomen observat și peste MgSO4, ZnSO4 iar soluțiile de CaCl2 se repetă McGregor și Ewing peste Cu3O4 că soluțiile slabe ocupă un volum mai mic decât apa pe care o conțin. Această întrebare a fost luată în considerare de mine în §§ 94 și 95 și rezolvată în sensul că un astfel de caz este posibil numai atunci când în formula s \u003d 9992 - j-Ap + Bp2 valoarea coeficientului A este mai mare de 100 Pentru MgSO4 acest coeficient este aproape de 100, în consecință era posibil să ne așteptăm la fenomenul menționat aici, dar pentru CaCl2 (§ 120) valoarea lui A este atât de departe de 100 încât nu se poate aștepta nimic de acest fel acolo, iar dacă McGregor nu am găsit pentru sărurile menționate ce există pentru NaHO, Na2CO3, 'CuSO4 etc., atunci aceasta este doar
1 Schiff a determinat procentul de sare cristalină (+7H2O):
= 52,23 34,82 23,2117,3611,605,80
s—= 1,2863 1,1806 1,11621 1,0862 1,0569 1,0273 23°
2 Favre și Walson au făcut soluții din 1000 g de apă și de N ori luate
123 g sare cristal:
N= 12345678
1.056 1.1031.1411.1741.2031.2291.2521.273
3 Thomsen obținut pentru soluții de MgSO4 + mH2O:
t = 203050100

18°

5—=1,2864 1,1253 1,0649 1,0334

a justificat concluzia generală trasă în cercetarea mea și a arătat că fenomenul conform căruia soluția ocupă un volum mai mic decât apa conținută în ea nu depinde de afinitatea pentru apă. Dar definițiile lui McGregor prezintă un interes major din punctul de vedere că densitățile mai multor soluții slabe sunt determinate cu mare grijă în ele în condiții care pot da un rezultat exact. Autorul a luat vase mari (2 g / 2 l) cu gâturile înguste (secțiunea de 0,4 cm2) împărțite, le-a turnat cu apă, a adăugat o anumită cantitate de sare în unele vase, a lăsat altele cu apă și a determinat creșterea volumului, probabil păstrând pentru toate vasele aceeași temperatură. După creșterea volumului, este ușor să judeci creșterea ritmului. greutate.1 Din păcate, nu cunosc studiul autentic al lui MacGrear (Trans. Roy. Soc. Ganada, 3, p. 15), iar rezumatul (Wied. Beiblätter, 77, 412, 1887) nu spune la ce apă. batai de date referitor la temperatura. greutate. Informații incluse în rezumat:

p= 0,191 0,3800,5690,7581,132%MgSO*

s 9,5° = 1,00170 1,003461,005261,007051,01060

Trebuie să ne gândim că apa la aceeași temperatură este luată ca unitate, dar totuși nu consider posibil să se facă o comparație strânsă cu alte observații din trei motive: 1) alte observații sunt apropiate de 15 °, iar acestea corespund la 9,5 ° , în timp ce expansiunea soluțiilor slabe este necunoscută , 2) formula d= 10 000 ψ 99.52p-[~

15°

C-0.576p2 *, derivat mai sus din definițiile lui Gerlach, dă pentru 5°/0 un număr mai mic 1,0512 decât Gerlach (10 515), iar pentru 1,134 dă un număr (10 113,4) mai mare decât MacGregor (10 106,0) și

3) deoarece cele mai slabe soluții de H2SO4 necesită o parabolă specială, poate fi necesară soluțiile unor săruri, dar pentru a recunoaște acest lucru, sunt necesare definiții verificate,

1 Menționat în § 63, investigațiile mele despre soluții slabe au fost produse într-un mod similar și sunt foarte bucuros că cercetarea

Remarcile lui McGregor au venit înainte ca eu să pot aborda subiectul, pentru că acum văd ce ar trebui evitat.

care nu este încă disponibil pentru soluţiile de MgSO4. Ar fi de dorit să existe numerele aceluiași observator pentru soluții atât pentru concentrațiile cele mai slabe, cât și pentru cele obișnuite, și până atunci nu se poate trage nicio concluzie generală cu privire la schimbarea validității la trecerea celui mai mare Gerlach,

de la soluții slabe la cele puternice. Prin urmare, consider că este sigur în prezent să luăm media datelor Kohlrausch și Oudemans:

15°

s - ^ = 9992 + 99,89/> + 0,553r2.

MgSO4

De un interes considerabil sunt soluțiile de săruri duble în raport cu constituenții și, prin urmare, voi da numerele pentru sarea dublă de magneziu-sulf MgK2 (SO4) 2 + 6H2O, ale cărei soluții au fost

determinate de Schiff (§ 22), exprimând conținutul procentului p' al sării cristaline:
//=21,09   14,06
15°
d— =1,1467 1,0954
9.38 7.034.692.35
1,0620 1,0464 1,0303 1,0150
Pentru sare de magnezie cu azot (§ 22), exprimând compoziția
din nou
Mg(NO3)2 a fost determinat de Schiff1 prin conținutul de sare apoasă (+ 6H2O):
p' = 60,05
91 o dg-o = 1,5969
40.04
26.69
20.02
13.34
6,67
1.1840
1,1162
1,0847
1,0549
1,0267
Oudemans (§ 117) și săruri MgN2O66H2O:
exprimat conținutul ca procent de apă
1 Kohlrausch (§ 129) însuși se îndoiește de puritatea sării sale:
p=5,1
II? = 1,0388
4°
10.2
17,9° = 1,0781
17,3% MgN2O6
18,7°= 1,1388
Numerele lui Wagner (Wied. Ann; 18, 259, 1883), care a determinat pentru sarea anhidră la „temperatura obișnuită": 39,77% \u003d 1,4298, nu inspiră prea multă încredere; 34,19%= 1,2000; 18,62% = 1,1025. Datele medii conțin probabil o greșeală de tipar.
Biblioteca „Runpverse1

? = 5	14° 5 4°= 1,0202/ = 3014° 5 4°= 1,1347	
10	041835	1649
15	063940	1909
20	086945	2176
25	110348	2397

• Pentru soluții ale acelei -L la 222=0,972522 d g 20°
ziua nu este diferită
aceeași sare, Ostwald are încă date fragmentare pentru p \u003d 3,7% ^ etc., dar rezerva existentă de armonie, nu acordul reciproc.
Dintre celelalte săruri de magneziu o cunosc doar pe cea dată de Kanonnikov (§ 139) 99
pentru sare formică Mg(CHO2)2: p = 3,74, d ——— = 1,0200.
Pentru soluțiile de săruri de aluminiu nu cunosc decât câteva definiții fragmentare, în special cele aparținând lui Favre și Walson (SG 75, 800, 1872 și § 130). Pentru o soluție de A12 (SO4) 3 care conține 5.717 săruri la 100 de apă, acestea dau la 22 ° C? = 1,0568. Ei au examinat,

de asemenea, soluții care conțin, la 1000 g de apă, greutatea echivalentă în grame a diverșilor alaun, luați în stare anhidră:
Alaun cu KA1i = 21,8°d = 1,0595
» » NH4A121.8521
» » La Fe15.0600
» » NH4Fe21.8535
Violet KCr21.0636
» NH4Cr21.0567
Verde KCr22.0602
» NH4Cr22.0517
Kohlrausch a determinat, 2121 s = 1,0474.
4°
Gerlach (Morul blocat
chimische
alaun:
ce la
continut de 4,97% KA1(SO4)2 at
Industrie, 244, 1886) determinată pentru aceleaşi criterii
P'= 4812%
17,5° = -1 O2o5 1 0415 i.0635
o 17,5°

Pentru sarea de sulf-alumină A12(SO4)3 există definiții de K. Reuss (Veg., 2890, 1884):
P = 510152025% sare anhidră
!ξί 10569 4° 11071115741207412572
2Ş2 10503 4° 11022115221200412483
Ê52 10450 4- 10960114601192012407
ζço 10356 4° 10850113461180112295
Autorul pentru 15 ° consideră că este posibil să se exprime bătăile.
greutate în s = 10070 +
+ 100 r și, într-adevăr, această formulă pentru procentele de mai sus dă:
= 10570 11070115701207012572,
4°
dar deoarece pentru apă dă 10.070, este evident că fie s-a strecurat o eroare în definiții, fie o altă parabolă trebuie recunoscută pentru soluțiile cele mai slabe.1 După Favre și Walson, pentru c = 5,717 sau /? = 5,22 pentru ¿ = 10568 și, prin urmare, ^-s = 10448 și pentru s = 10588, ceea ce este foarte
d 22° 4°4°
15°
aproape de formula care necesită pentru p = 5,22 la ---- s = 10592 decât sub-
4°
concluzia este confirmata.
Dar dacă se acceptă, atunci în soluțiile de sare de sulf-alumină ar trebui să se observe un mare interes, nu doar pentru că aici, cu un conținut scăzut de sare, ar trebui să se recunoască o parabolă specială, ci și în sensul că a ieșit coeficientul la p. = 100 și, în consecință, în volumul soluției trebuie să existe apropiere de volumul de apă conținut în soluție (§§ 94, 95). Dacă calculăm volumele, ca în § 94, obținem:

1 Și anume, pentru —_ ar trebui să dureze până la aproximativ 6% s = 9992 + 4°
+ 169,4/? - 15,2r2, iar de la 10% $ = 10035 + 105,34/? — 0,15/?2.
Atunci ambele parabole, și mai ales prima, vor prezenta un fenomen excepțional și vor determina dacă rezultatul obținut depinde de esența fenomenelor apărute în timpul dizolvării A12(SO4)3, sau de erorile determinărilor făcute.

Grame A12(SO4)3 » apă
Volumul soluției » apă
Diferența de volum
50 100
. 950 900
15° 964.2903.3
15° 950,7900,7
+13,5 +2,6
150 200250
85b 800750
864,0 828,2 795,4
850,6 800,6 ■ 760,6 +13,4 +27,6 +44,8
Prin urmare, la un conținut de aproximativ 10%, volumul soluției este cel mai apropiat de volumul de apă, ceea ce este un fenomen demn de verificat prin noi definiții.
§ 146. Pentru moiret de sulfat de potasiu (1855, § 131), fără a corecta Kremer în prima sa me-densitate despre vid, definit
impartit:
c= 2,46 4,987,4910,2112,29
19,5° 19,5° — 1,0193 1,03851,05681,07631,0909
2.40 4.746.979.2610.95% K2SO4
De asemenea (§ 139) a determinat expansiunea a două soluții, presupunând, ca întotdeauna, volumul la 19,5° = 0, dar de data aceasta nu a dat volumul pentru 0°:
^19 5° - 1 θ376
1,0715
40° 60°80°100°
1.00683 1.016161.027741.04135
728 165927994116
Numerele Gerlach (Spezifische Salzlõsungen, 1859, p. 21 și 105) Gcwichte der gebräuchliehsten sunt aproape de acestea:
P = 13579% K2S04
15° rf15o = 1,008201,024501,041051,057901,07499
15° 8 4° — 1007310236104011057010741
Parabola 1007210236104021057010741
Ultima linie este calculată prin parabolă
$ Ç = 9992 + 80,45/> + 0,306p2. K2SO*
64*

Pentru soluția 9°/0, Gerlach a determinat expansiunea, v 0° = 1, 10° = 1,0015, 20° = 1,0039, 30° = 1,0072. Prin urmare, ^15° = -2,0. Comparând cu Na2SO4, vedem că raportul este similar cu cel observat în KC1 și NaCl.
Kohlrausch (§ 129) a determinat: p = 4,95, s - 1,0396; p =

10,00, .5 = 1,0808. Acest ultim număr dă s= 1,0819,
iar parabola anterioară este 1,0827, diferența este destul de semnificativă, dar la determinarea densității soluțiilor de multe săruri se întâlnesc constant astfel de diferențe și altele mult mai mari, ceea ce mă face să nu iau în considerare multe soluții în detaliu.
Din observaţiile fragmentare asupra K2SO4 voi menţiona: Nicolas (§141) pentru K2SO4100HàO |^ = 1,07296,. ^ = 1,07172 și pentru K2S04200H20 |^ = 1,03762, ^j=1,03694, Ostwald (§ 117) p = 4,35, d^3= 1,03533 și Kanonnikov (§ 139) /> = 8,51 și /> 5 = 8,51 și /> 6 = 1,03533 s^= 1,06111.
Pentru sarea acidă cu sulfat de potasiu există date Kohlrausch (§ 129):
p= .5   1020 <27% KHSQ4
18,4°
s^3- = 1,0353   1,07251,15141,2108
Deoarece Grotrian (Wied. Ann., S, 539,1879) indică faptul că o soluție având la s 1 ^- = 1,1479, la 29,0°= 1,1423, la 35,7°= 1,1386, atunci modificarea densității soluțiilor KHSO1 ar trebui să fie considerat apropiat de H2SO4, la aceeași sp. greutate, ceea ce face posibilă, conform datelor lui Kohlrausch, determinarea s la :
5θ/o=10362 10% = 1073820% = 1153327%= 12131
Parabola 10361. 107411153812124
5^2 = 9992 + 72,5/> C-0,24/A   KN SO4

Prin urmare, ambii coeficienți pentru KHSO4 sunt mai mici decât pentru K2SO4. Același lucru este valabil și pentru sărurile de sodiu corespunzătoare.
Pentru sarea de crom potasiu K2CrO4 Kremere (§ 131) a determinat (în 1855):
C =   11,8423,6036,9151,1873,64
19.5° i9.5°~   1.08861.16691.24631.32221.4256
R -   10.5719.0927.0033.8542.40
Schiff (§ 22) găsit (1858):
p= 38,44   25,6317,0912,818,544,27% K2CrOg
19,5°
19 5° — 1 *3787 1.23331.14761.10871.07031.0349
Ambele date   se referă la aceleași temperaturi și
sunt foarte apropiate, și de aceea s-a luat media, care a dat parabola
d = 10000 - f - 78,33r   0,507/Λ Pentru corecție
pentru cântărire în spațiul gol, scădeți 0,0012 (d -10000), pentru a reduce și a înmulți cu 0,99816. Atunci pentru parabolă se obține s = 9981,6-f-78,10p-|-0,505p2. Deoarece în apă trecerea de la 19,5° la 15° mărește sp. greutate cu 10, și la bătăi. greutate 12 000 acid sulfuric pentru aceeași modificare a temperaturii crește sp. greutate cu 30, în timp ce acidul cromic se modifică cu temperatura aproape ca acidul sulfuric (§ 109), atunci consider că este posibil să admitem 19 5 °
15 °
a spune că pentru trecerea de la la ar trebui la ud. adăugați 10-|-0,01 (s - 9982) la greutatea soluțiilor de K2CrO4 și apoi:
s^ = 9992 + 78,9p + 0,51p2.   K2CrO4
Cu astfel de propuneri, fără îndoială, se obține o eroare în rezultat, dar cu greu poate depăși fracțiile zecimale de bătăi. greutate, iar rezultatul devine 15°
comparabile cu altele legate de . În comparație cu K2SO4

este evident că coeficientul A la p s-a modificat puțin, iar B la p2 foarte mult.
Pentru sarea de potasiu dicrom $K_2Cr_2O_7$, există date Kremers (1. s.): c = 6,08 (p = 5,73),   1,0405, c = 13,10 (p = 11,59),
d= 1,0848, de unde d ||-|õ= io000 68,24r   0,425r2. Defini-
Cu toate acestea, există atât de puține referințe încât este imposibil să te bazezi pe ele, dar pot arăta relația dintre soluțiile de CrO_3, K_2CrO_4 și W07.
§ 147. Pentru soluţiile de sare de azo/pnopotasiu (nitrat) există multe definiţii sistematice şi fragmentare. Să punem în prim plan definițiile lui Kremers (§ 131, 1855):
c =   5,1210,6416,3421,9027,37
19,5° 19,5° „   1.03071.06181.09201.11981.1457
P =   4,879,6014,0417,9721,49
Aceasta dă pentru d = 10000-|-61,58p-]-0,286p2.
Kremere mai târziu (§ 139) a determinat expansiunea, dar nu a dat volume la 0°, astfel că definițiile merg doar de la 19,5° (r? = 1), dar am calculat din date până la 80° modificarea bătăilor. ponderi și, prin expunere, ds
determinată la 15 °, mai ales pentru a compara cu observația
Influența lui Schmidt asupra expansiunii soluțiilor de salpetru.

19,5° 19,5* d = 1,0695 V 1,1275   40° = 1,00816 91660° 1,01836
198880°100° 1,030511,04437p = 10,8
3217 458719.0
Pentru prima soluție, se obține dt = 10760 - 2,9g - - 0,0235Z2,
de unde pentru 10,8% 0 USD - 15 USD = 49, 15 USD - 30 USD = 59, 17,5° = -3,7.
Pentru 19% $0 - $15 = 62, $r5 - $3o = 70. și 17,5°   -4,5, prin urmare
că dt = 11357 - 3,8g - 0,02g. Deoarece pentru apă la 17,5° = -1,8, este posibil să se calculeze valorile acestei derivate pentru

toate celelalte soluții, iar acest lucru este necesar pentru trecerea de la 40 15 °
La . După ce am introdus toate corecțiile la parabola anterioară, semi-
*
ceai după Kremers: s = 9992 -|- 61,98/? -|-0,285/?2.
Schmidt (§ 116) găsit (1859):
p= 4,26   8.018.6512.5216.7920.3623.267
15° ^ = 1,02714 :1,05165—1,082181,112171,13822—
20° 20° — 686   1101,055341421217031,15888
ds
di170 = -2 3   —2,9——3,4—3,9—4,4—
Ultima linie este calculată   de ME, atribuind ponderea specifică quodei la
4° =10000. Arată că toate datele lui Schmidt sunt puțin mai mici decât cele ale lui Kremers, dar diferența este mică. Date pentru 15° dați o parabolă: s = 999262,29/?0,270/?2. Diferența de producție de la Kremers este nesemnificativă, de exemplu, pentru 10 ° / o conform Kremers 10 640, conform Schmidt 10 641.
Gerlach (Spezifische Gewichte der gebrãuchlichsten Salzlosungen, 23, 1859) a definit:

P= 5 101520% KNO3
15° d == 1,03207   1,065241,099771,13599
15° s-^-= 10312 106431098811350
Parabola 10311   106431099011350
Ultima linie a fost citită de-a lungul   unei parabole5 = 9992 + 62,44/? +
+ 0,273/?2.
Având în vedere acordul semnificativ în încheierea celor trei studii analizate, consider că se poate lua media:
= 9992 + 62,24/? + 0,276/?2.
KNO3

p= 5 101520% KNO3
15° = 10310   106421098811347
ds 15° dp 40 - 65,0   67.870.573.2
dsl5° dt 4o “ –2 5   –3.5–4.1–4.7
Se obține credința în validitatea acestei concluzii, de exemplu, masuri, printr-o comparatie a batailor calculate. greutăți cu observate

Kohlrausch (§ 129):
p = 5,03   9,9716,020,022,0
t° 5 ¿0=1.0314   1.06421.1051.1331.147
z = 15,1° 15,1°18,0°17,5°19,9°
Parabola = 1,0312   1,06401,10471,13351,1471
Evident, cu   un asemenea grad de acord, discuții în continuare Privirea datelor nu poate crește acuratețea inferenței, deoarece nu există niciun motiv să credem că alți observatori au dat numere care sunt mai bune decât cele considerate mai sus în acuratețe. Prin urmare, nu iau în considerare nu numai observațiile lui F. F. Beilptein (1856, § 22) și Schiff (1858), ci chiar și cele mai recente date, precum cele ale lui Thomsen, Ostwald și Nicolas. Cu toate acestea, citez numerele Page și Keithley (§ 25) deoarece se referă la o soluție saturată 15 6° Ele dau la 15 * θo în aer, pentru c \u003d 26,04 și 26,30 densitatea este de 1,14145 și 1,14178, adică în medie pentru p \u003d 20,74 ° / o s ^o6 \u003d °3, 1140 °3.
deci pentru s= 11406, iar parabola dă 11401. Diferența depășește cu greu eroarea definițiilor. Din definițiile acelorași cercetători, voi menționa că într-o soluție saturată de azotat de sodiu și potasiu au găsit 15,29 KNO3 și 40,39 NaNO3 la 100 părți de apă, iar la *|*θo are o densitate de 1,47822; soluție saturată care conține 18,79 KNO3 și 23,03 NaCl (per 100 părți de apă) ¿ = 1,33092 la aceeași temperatură și

soluție saturată de 0,82 KSI, 22,51 NaCl și 18,33 KNO3 d = 1,32974. Se știe, nò la multe studii existente, cât de dificilă este problema saturației cu un amestec de săruri și, prin urmare, nu vreau să o aduc aici și să o menționez doar pentru a atrage atenția asupra studiului oud-ului. greutăți ale unor astfel de soluții mixte, deoarece prin aceasta se poate spera să înțelegem multe aspecte ale acestui subiect interesant.
§ 147bis. Dintre sărurile, compuse ca salitrul, există date pentru sarea de clorură de potasiu (bertolet) KSYu3: 1) după Kremers (§ 131):

c = 5,12 și 6,25, densitate în aer la = 1,0331 și 1,0377; 2) Bulyginsky (Pogg. Ann., 134, 452):
p = 4,640 7,572 10,405 13,218
s 1^ = 1,0270   1,0465 1 06571,0862;
4o
3) după Nicolas (§ 141) pentru o soluție de 100NED + KSO3 d R2! = 1,04122 și (Phil. Mag., 99, febr., 1883) 1,04131, la = 1,04014 și 4) în Kohlrausch (§ 129) p = 4,98 s 1^1 = 1,0314.
4°
Pentru sare de bromură de potasiu $KBrO_3$ Kremere (§ 131): c \u003d 6,46,
19 50   1Q lui
Cu? „=1,0463. Pentru sarea de iod K JO_3, el a determinat, de asemenea, c = 9,08 d - - = 1U.o °   19,5 °
= 1,0741.
Sare fosforică de un potasiu KH_2PO_4, Kohlrausch (§ 129):
P= 5 1015%
¿18^=1 0339 17,1° = 1,0693 18,9° = 1,1089
4°
Pe lângă datele lui Ostwald (§ 143), pentru sărurile de potasiu ale acizilor organici, cităm și din definițiile lui Kremers (Pogg. Ann., 98, 58, 1856) date pentru sărurile tartric,
pentru potasiu mediu $C_4H_4K_2O_6$:
și anume
c= 21,03
■'SS-1··198
45,76
76,75
108,64
152,10
1,2299
1,3355
1,4194
1,5051

Pentru sare de sodiu medie:
c = 8,92
i&=1,0587 1,1136
18.32
28.59
1,1669
40.07
50,77
1,2199
1,2636
Pentru sare medie de potasiu și sodiu $G_4H_4KNaO_6$:
c = 21,48 41,5666,6693,56122,62
= 1,0674 19,5°   1,12281,18401,24101,2948
Pentru aceeași sare dublă Gerlach (Die chemische Industrie, 243) a determinat:
p= 7,458   14,89622,34429,79237,240
diZJî = 1.0510 17.5°   1.10501.16001.22301.2893
El a determinat, de asemenea, densitatea soluțiilor de sare de potasiu

p= 10   203040500/o
17 5° = 1,0650   1,13501,21101,24301,3815
Kohlrausch (§ 129) pentru sare de acetat de potasiu
G2H3KO2 a primit:
p= 5,03   10,0629,9350,5070,41
s^ = 1,0228   1,04681,14821,26181,3738
í= 15,6°   15,3°15,3°14,8°15,4°
1886, p.
G4H4K2Oe
Soluțiile aceleiași mische Industrie, 241,   sare acetic-potasică au fost, de asemenea, determinate de Gerlach (Die che-1886):
p= 10   2030405060
17 5° 17 5° -1.0490   1.10051.15451.21051.26851.3285
17,5° Rezultă, de exemplu, că pentru 50,5% la   d - 1,2715,
17,5° la 4o 5 -
= 1 _ Cd9 și presupunând   dsc14,8° dt ~~5 la 4°s = 1,2712t a conform lui Kohlrausch
1,2618. Diferența 94 corespunde la aproape 2%.

Pentru mediu, sare de potasiu oxalic C2K2O4, Kohlrausch a dat:
p = 4,90
9,95
14,9°   15,4°
= 1,0359 s -ξó- = 1-0746
Pentru aceeași sare, există definiții de la Franz (§ 127):
p= 5 10152025% C2K2O4H2O
17,5°
$ -£0" = 1,0337 1,06561.09771.13061.1638
17,5°
Dă pentru 2% sare acidă (cristalină) C2HCO42H2O la = 1,0110, la un conținut de 5% = 1,0271. Pentru patru acizi, de asemenea, cristalin, C2HCO4C2H2O4 + 2H2O la 1% $ = 1,0047, la 2% = 1,0093, la 2,3% = 1,0131.
În studiul său despre puterea de refracție a soluțiilor, Kanonnikov (§ 139) a determinat:
22,4°
Sare tartru de potasiu C4H4K2O6   p = 14,24-2QÕ- = 1,09383
Sare de metilsulf de potasiu GH3KSO4   14,6722,0° -edo- = 1,08138
Sare de etilsulf de potasiu G2H5KSO4   15,4721,0° -2θ3- = 1,07572
Sare de potasiu formică GHKO2   13,672'2,0° 2QO — 1,08065
Sare de potasiu oxalic C2K2O4   8,1321,4° -2QÕ- =1,06000
§ 148. Soluţiile de carbonat de potasiu (potasiu) K2CO3 au fost studiate de Ger * lach (Specifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlõsungen, 1859, pp. 19 şi 109):
P   15° d 15° Parabola (A)Δ   P¿ 15° d 15° Parabola (A) Δ
5%   1,0457210451,4+5,8zo%1,3010513017,3-6,8
10   1.0927810923.44-4.4351.3588513592.3—3.8
15   1 1417911416.04-1.9401.4187014187.8-0.8
20   1.1928611929.2—0.6451.4804114803.84-0.3
25   1.2457512463.0-5.5501.5440815440.54-0.3

Luând o parabolă (Л) d ||θ = 1000088,23pЦ-0,4116p2, obținem o astfel de modificare a diferențelor Δ, ceea ce indică faptul că fie există o

eroare sistematică în observații, fie parabola este insuficientă.
Pentru o soluție, trebuie să contactați un prieten-¿S tt
definiții, dar pentru ei trebuie să știi mai întâi - . Pentru soluțiile K_2CO_3, Gerlach a oferit un studiu foarte complet al expansiunii,
pe care l-a exprimat, având în vedere volumul la 0 ° \u003d 10.000:
K2SO" 10%20%30%40%50%
t = 15° V = 103810048100511005410054
30 88105111IZ111
50 173194198194190
70 282298291280270
90 403404388369353
Aceste date de la 0 la 100° pot fi exprimate după cum urmează
zoom:
P S / \u003d Deci + DÍ + E1 '(-ξτ) Deci - S15Sis - S40
10% 10959 - 2,283g - 0,0278g240,553,0 - 3,1
20 11977 –3.635g–0.0178g258.566.6-4.2
30 13069 –4,495g –0,0108g269,974,7-4,8
40 14253 – 5.130g – 0.0057g278.280.8-5.3
50 15512 –5.610g–0.0029g284.886.1-5.7
Aceste egalități arată clar tipul de corectitudine în schimbarea extensiei împreună cu compoziția, care este complet ascunsă atunci când în loc de oud. se iau greutăți, volume. Astfel, aici este evident că coeficientul - D crește odată cu concentrarea, iar - E (la r2) scade, prin care întreaga expresie se apropie liniar sau de faptul că diferența $ 0 - $ 15 devine aceeași cu $ 15 - 30 USD. O creștere cu o creștere a procentului merge
de asemenea, destul de corect, dar, totuși, nu poate fi reprezentat de o parabolă de la apă la saturație, ceea ce constituie un nou indiciu al necesității, poate, a două parabole.
Biblioteca „Runivers”
GL. VIII § 148. K2CO3
1021
Kohlrausch (§ 129) a dat următoarele definiții:
p= 4,93 9,7919,6429,5239,7648,70
QOS - = 1,0445 1,08981.18831.29471.41421.5261
t= 14,2° 15,3°14,7°15,3°15,0°15,0°
De aici ajungem prin introducere
relevante
amendamente:
P=5
15°
Kohlrausch -^5“ 10450
Gerlach 10448
10 2030
10919 1191913002
10919 1191912999
40 50% K2POP
14171 15429
14175 15427
Aceste numere, afirmându-se reciproc, arată că parabola
s = 9992 + 87,92r + 0,4155/?2,
care satisface perfect datele pentru 20-50%, dă 10.442 pentru 5%, și 10.913 pentru 10%, adică nu corespunde, în limitele acordului dintre date, unor soluții slabe și, prin urmare, se poate crede că o altă parabolă. este necesar pentru ei. Totuși, întrucât este posibil să se admită o eroare în datele existente ale ambilor cercetători, până la

apariția altor definiții mai precise, se poate mulțumi cu o parabolă. Dar consider că este posibil, totuși, acum și în cele din urmă să rezolv problema numărului de parabole necesare aici, mai ales că nu cunosc nici măcar observații fragmentare, cu excepția lui Beilptein (§ 22), care ar putea ajuta la rezolvarea problemei. F. F. Beylyptein dă:
c = 4   2,7708 2,0760
6°
=1,0347   1,0246 1,0178
Introducând corecții pentru relația cu apa 4 ° = 10000 și cu temperatura 15 °, precum și pentru cântărirea în vid, obținem de aici:
P = 3,85   2,702,03
15°
s-^- = 10311   1023210166

Conform numerelor Gerlach și Kohlrausch pentru 5 și 10°/0, obținem pentru procentele indicate:
10343   1023710176
Toate numerele Beilyptein sunt mai mici decât cele calculate de Gerlach și Kohlrausch, dar parabola de mai sus dă și bătăi. greutățile sunt de asemenea* mai mici decât numerele Gerlach și Kohlrausch pentru soluțiile slabe și, prin urmare, nu există acum niciun motiv adecvat pentru a recunoaște o parabolă specială pentru soluțiile slabe.
Există doar două determinări ale lui Kohlrausch pentru sarea acidă de carbonat de potasiu KHGO3: p = 4,94   ,
§ 149. Sarea de azot-calciu a fost investigată de Favre și Walson (§ 121). Au determinat cantitățile c’ de sare cristalină Ga(NO3)2 + 4H2O la 100
apa si densitatea d la 24,65 (in aer): 24,65°
c'= 10   20305070100120
¿=1,0481   1,0897 1,1268 1,19041,24281,30531,3380
Wagner (Wied. Ann., 18, 259, 1883) nu a indicat temperatura la care se referă determinările sale (40,13%=1,3857; 30,10%= 1,2739; 17,55%=1,1714).
Kohlrausch (§ 129) dă:
p—— 6,34   12,6825,3638,0550,74% GaN2O6
s = 1,0493 4°   1,10281,22301,36021,5211
i = 18,4° 19,3°19,0°10,217,8°
ds dt
15°
Pentru a reduce aceste date la se poate lua
din solutii KNO*
(§147), fără riscul de a cădea în mari erori, dar acordul dintre definițiile anterioare și unele fragmentare* 1 nu este suficient de mare pentru a se decide pe baza lor să dea o expresie parabolică pentru soluțiile acestei săruri. Cu toate acestea, judecând după aceste date, ar trebui să ne gândim la aceea
94RO
1 De exemplu, Kanonnikova (§139) /> = 17,38 *o =1,10016. De asemenea, dă pentru sarea formică Ca(CHO2)2 p = 6,86   = 1,04876.
ZU

o parabolă este suficientă aici. Franz (§ 127) are cea mai completă serie de 17,5°
date care sunt legate de și corectate pentru cântărire în gol, dar nici prin metodele de pregătire și analiză, nici prin metodele de determinare a bătăilor. ponderile studiului acestui observator nu inspiră încredere deplină.
V 17,5° 4°V17,5° 4°V17,5° 4V17,5° 4
5 1.0451201.1736351.3276501.5148
10 0862252220403846555874
15 1387302724454468606660
Există motive să credem că aceste definiții conțin erori considerabile, pentru care este suficient să comparăm datele pentru 50% cu definiția lui Kohlrausch. Chiar și valoarea dată pentru 5% este mult mai mare decât sugerează definițiile lui Kohlrausch. Având în vedere acest lucru, putem presupune că definițiile lui Franz dau 17 5°
pentru 5 * θ = 9987 + 73.ip + 0.62p2, dar, desigur, fără nicio încredere în acuratețea acestui rezultat, mai ales că Gerlach (§ 147 bis) oferă numere foarte semnificativ diferite de toate celelalte:
P = 102030405060
17 5° 1.0591.12x1.1951.2721.3551.445
17,5°
p înseamnă numărul de procente de sare cristalină. Compoziția sa Gerlach ia Ca(NO3)22H2O, în timp ce este încă general acceptat că sarea de azot de calciu cristalizează cu 4 unități de apă. Evident, până la definiții noi, mai bune și mai detaliate, este imposibil să judeci cu certitudine densitățile soluțiilor sării în cauză - ca multe altele.
Franz (1. p.) are date pentru sarea acetică de calciu Ca (C2H3O2) 2:
P= 5 1015202530
1,0330 1,0492 1,0666 1,0874 1,1130 1,1706
4°
§ 150. Dintre compuşii corespunzători cromului, pe lângă sărurile de crom-potasiu (§ 146), cunosc date numai pentru alaunul de crom KGr(SO4)2. Definițiile fragmentare ale lui Favre și Walson sunt date în § 145. Între definițiile sistematice, ar trebui să se indice datele lui Franz (§ 127):

P = 5101520253035
aproximativ 17.5°_ 4° 1.01741.03421.05241.07421.10041.12741.1572
P = 40455055606570
o 16.5° S = 4°1.18961.23521.28941.37041.45661.54521.6362
Pentru compușii de mangan există date (cu excepția MnCl2, § 127) pentru MnSO4 și Mn(NO3)2, dar nu cunosc observații pentru sărurile oxidice, nici pentru sărurile de mangan sau acizi permanganici. Pentru sarea sulfură de mangan MnSO4, Favre și Walson au dat definiții exprimând compoziția prin conținutul de N • număr de echivalenți gram (= 120,5) a sării cristaline (MnSO45H2O)
la 1000 g de apă,
iar densitatea d a fost dată (în aer) la
23°.
23°'
N= 12345 678910
d = 1,068 1,128 1,181 1,227 1,269 1,306 1,341 1,371 1,399 1,426
Wagner (§ 149) nu a dat temperaturi:
p= 22,08 18,8011,45% MnSO4

d= 1,3082 1,25131,1469
Gerlach (§ 126) a definit:
P'   i5° , 15®P'15° 15°P'15° 15°P'15° 15°
0   1.0000151.1001301.2150451.3495
5   °202013633525795O3986
10   650251751403038554514
Conținutul aici este exprimat ca procent p de sare apoasă MnSO44H2O și, prin urmare, procentul de sare anhidră este p = p' · 0,6771.
Aparent, o parabolă nu este suficientă aici, dar din cauza lipsei de acord în datele diferiților observatori, nu consider că este posibil să vorbim cu certitudine.
Pentru sarea de azot-mangan, cu excepția definițiilor Wagner nedescrise complet (§ 149):
p= 49,309 29,60218,309% MnN2O«
d= 1,5056 1 32271,1482

cunoscute sunt definiţiile lui Oudemans (§ 117), care a exprimat compoziţia rasterului prin numărul de procente p' al sării apoase Mn(NO3)2 + 6H2O (p = p' 0,6237):
8°   8°8°
—   ŋ’—p’—
P'   4°P'4°P'4°
0   s = 0,999925 5 = 1,1377505 = 1,3074
5   1.0253301688553459
10   517352012603861
15   792402352654281
20   1078452705704721
o parabolă apropiată de 5 = 9999 + 48,8r' + 0,26r'2,
unu
Aceste numere dau
15°
de acolo la - aproximativ s \u003d 9992 + 77,5r + O.bbr2, exact aceeași judecată în pe
timpul de stat, din lipsa de observatii complete si verificate, mi se pare imposibil.
§ 151. Pentru sarea sulfat feros, si anume pentru sulfatul feros cristalin FeSO47H2O Schiff (§ 22) da:
p'= 37.50 25.0016.6712.508.344.17
4*7^ = 1,2332   1,1473 17,2°1,09431,06931,045010220
Și Gerlach (§ 150):
P = 5   10152025303540
d 4^ = 1,0267 1,0537 1,0823   1,11241,1430 1,1738 1,20631,2391
Diferența este evidentă, de exemplu, pentru 25%. Datele lui Gerlach se potrivesc cu o parabolă (c? = 10000 + 52,03p' + 0,195p'2), dar nu pot fi stabilite fără noi definiții de confirmare.
Cităm definiții fragmentare:
Nicolas (§ 141): 207H2O + FeSO4npn d = 1,04055 și Thomsen (Thermo-chemische Untersuchungen, Bd. I, p. 51) FeSO + 2Q0H2O la 12-d = 1,0413.
Pentru sare dublă cristalină
Fe(NH4)2SO4 + 6H2O Schiff (1. s.)
definit:
p' = 26,40

17.60   11.74

1.583 1.0708
8,80 5,87
1,0530 1,0354

soluții de sare de gel cu sulf $Fe_2(SO_4)_3$:
Franz (§ 127) dă ud.
greutate pentru
P = 102030405060%
„ 17.5° _ 4° 1.08541.18251.30901.45061.6148 1.8006
A dat oud. greutatea soluțiilor de fier alaunKFe(SO4)2:
P = 51015202530
1L1°S= 4° 1,02681,04661,0672 1,0894 1,1136 1,1422
O dată fragmentară pentru acești alumi este dată în § 145.
Franz (1. s.) a determinat și bătăi. greutatea soluțiilor de sare ao-gelatinoasă $Fe(NO_3)_3$:
P = 102030405060
aproximativ 17,5° _ 4° 1,07701.16121.26221.37461.49721.6572
Dacă adăugăm aici soluțiile de $FeCl_3$ (§ 127) și săruri de cianuri feroase (§ 138), atunci se dovedește că pentru nici o sare de fier nu există definiții suficient de bine stabilite. Și aceeași remarcă trebuie făcută și despre sărurile de cobalt și nichel.
Pentru sarea sulfurică $CoSO_4$, cunosc definițiile lui Wagner (§ 127), care nu a indicat temperaturile pentru densitate. El oferă și o definiție pentru sărurile de nichel și, prin urmare, citez numerele sale legate aici
aproape:
CoSO* NiSO4Co(NO3)2Ni(NO8)2
pdpdp dp d
21.167 1.2398 25.351.313724.5281.228840.9531.3879
14.156 1591 18.19197715.960143630.0062776
7.239 0860 10.6209258.280073216.4931363
Consider că este necesar să remarc că cifrele acestui cercetător suferă nu numai prin absenţa unei indicaţii a temperaturii de observaţie, ci şi prin faptul că reprezintă o mică armonie.
Pentru sărurile sulfat de Co și Ni, Nicolas (§ 141) a făcut o op-Divizia:
207HiO + CoS04 d = 1,04303;
207 NI + NiSO4d - = 1,04296.
1 one

Pentru două săruri de nichel, Favre și Walson (§ 121) au exprimat compoziția ca număr de echivalenți gram 7V (pentru sarea $NiSO_4 7H_2O$ s-a luat = 140,5, pentru $NiN_2O_6 6H_2O$ = 145,5) de săruri cristaline la 100 g de apă:
6
N=
23 5o Sare sulfat Ni ' .
Zo. oυ
24 4o Sarea acidului azotic
1.073
1.069
1.136

1.128
1.238
1.224
1.317
1.299
1.378
1.357
1
2
4
7
ieșea mereu greu
Soluții corespunzătoare de sare sulfat, precum și mai multă sare de nitrat. Pentru sărurile de azot Ni și Co, o serie de definiții au fost date și de către Franz (§ 127), iar aici apropierea s.p. greutatea ambelor metale. Oud.
17 5°
ponderile s se referă la - *q , procent
r se referă la anhidru.
saruri:
p= 51015 Co(NO3)2s= 1,0462 1,0906 1,1378 Ni(NO3)2s=0463 0903135720
1,1936 193525 1,2538 25343035 1,3143035 1,3194896% 6 2 4667
§ 152. Soluțiile de sare de sulfură de cupru au fost determinate de Schiff (§ 22):
% CuSO45H2O = 29,89 19,979,966,643,32
18°
d-jgõ = 1,2147 1,13551,06491,04231,0210
Favre și Walson (§ 121) au luat pentru 1000 gvodă:
125 g 250 g 375 g CuS0*5H2O
23,3° d 23 3° — 1 070 1,1421,200
Cele mai fiabile definiții sistematice sunt date de Kol-
rausch (§ 129):
p= 2,5 5,010,015,017,6% CuSO*
нх 5 —= 1.0246 1.05121.10721.16751.2011
t = 17,8° 18,2°18,2°18,0°19,3°
A merge
15°
K 4^
5% = 10520 10% = 1108215% = 11688,
Luat
Numerele ZnCl2 (§ 123):

și de aici găsim o parabolă:
s = 9992 + 101,2r + 0,80r2. CuSO4
Oferă 5% = 10.518, 10% = 11.084, 15% = ȘI 690; pentru 2,5%, parabola este 10 250, iar experimentul ^ = 10152, din care este evident că parabola obținută ar trebui să fie aproape de realitate chiar și pentru soluții slabe. Și deoarece aici coeficientul A este mai mare de 100, atunci (§ 95) pentru soluții slabe, volumul soluției va fi mai mic decât volumul de apă din soluție. Acest lucru (§ 145) a fost găsit direct prin experiență de către MacGregor.
În ceea ce privește CuSO4, date fragmentare se găsesc în Nicol (§ 141) pentru 207H2OCuSO4 densitatea este 1,04268, în Ostwald (§ 123) p =

3,975 CuSO4 este dat sp. volum la |^=0,960061, pentru 4,67% Cu(NO3)2 0,961845, de la Thomsen (Thermochemische Untersuchungen, Bd. I, p. 51) pentru o soluție de CuSO4-f-200H20 d||x = -1,0444, de la Kanonnikov (§ 139) pentru 9% GuSO45H2O la d = 1,06090 și de la alți cercetători.
Fără a cita definițiile lui Wagner (pentru CuSO4 și CuN2Oe) datorită fiabilității lor scăzute, să luăm în considerare definițiile lui Long (Wied. Ann., 11, 37, 1880) pentru sarea de azot-cupru CuN2O6:
R -   5.2210.4415.6720.8526.1235.00
15° » 4o - 1.0461.0941.1461.2021.2621.377
Parabola = 1.0431.0941.1461.2031.2631.375
Datele lui Long corespund unei parabole
sl-t = 9992 + 83,2p4"0,686/>2,   Cu(NO3)2
si trebuie gandit ca abaterile nu depasesc eventualele erori.

Având în vedere aceste definiții, nu este nevoie să luăm în considerare datele lui Franz (§ 127):
p= 5 1020304045% GuN2O6
17,5°
s~^- = 1,0452 1,0942 1,2036 1,3298 1,4724 1,5576
Consider că este util să remarc că o dezvoltare detaliată și precisă a datelor referitoare la soluții de săruri similare precum MnX2, FeX2, CoX2, NiX2, CuX2, ZnX2 ar trebui, în opinia mea, să contribuie în mare măsură la studiul relației dintre proprietățile și mărimea greutății atomice a elementelor, cu o latură, și ud. prin greutatea soluțiilor, mai ales dacă aici sunt adăugate datele altor elemente din grupa a 8-a, cum ar fi, de exemplu, PdX2. Rămâne de făcut, iar acum datele fie lipsesc, fie sunt incomplete, fie nu sunt foarte fiabile și nu dă dreptul de a trage concluzii sigure.
§ 153. Există o mulțime de date pentru sarea sulfat de zinc și vom lua în considerare unele dintre ele. Schiff (§ 22) a exprimat compoziția ca procent din sarea cristalină ZûSO47H2O și, prin urmare, presupunând Zn -65, p = //0,561:
p'= 62.12 41.4127.6120.7013.806.90
20,5°
d-2g-5õ = 1.4650   1.27901.17401.12711.08171.0397
Favre și Walson (§ 121) au avut pentru 1000 g de apă:

23,5°   80,5161241,5322402,5483 g ZnSO4
d 2b.b°-   = 1.0841.1621.2361.3071.3761.443
Din definiţiile fragmentare (1. c) prezentăm: 1) Thomsen: 200H2θ-|-4-ZnSO4, d = 1,055; 2) Ostwald: />=4,025, ^ la =0,959046; 3) Kanonnikov 20,35% ZnSO47H2O, la d = 1,12654 și 4) Nicol 207Niu + ZnSO4, la d = 1,04367.

Ne vom concentra asupra definițiilor lui Gerlach (§ 126):
R.   _ 15° 15°P15° 15°P15° 15°P15° 15°
9.81 1.028811.221.123619.641.231528.051.3532
5.61 59314.03157422.44270930.863986
8.42 90516.83193325.25310033.664451
Aceste numere   sunt reduse cu   15° la 4° prin înmulțirea cu. 9992, da

o parabolă care se potrivește destul de bine cu observațiile: $ = =
9992 ψ 99,92p + 0,941 /A
Kohlrausch (§ 129) a dat următoarele numere:
p= 5,05   10,1215,1723,2227,57% ZnSO4
= 1,0513   1,10861,16981,27811,3430
t= 18,5°   17,1°17,6°18,1°17,7°
Deoarece soluțiile de NaSO (§ 142) reprezintă valori aproape aceleași cu cele caracteristice soluțiilor de NaCl la același procent (§ 116), pentru a reduce numerele Kohlrausch la 15°, am considerat că este posibil să luăm date pentru soluțiile de ZnCl 2 15°
(§ 123). Aducând k-^- în acest fel, obținem prin interpolare din datele Kohlrausch:
p - 5   10152025
15°
s -¡¿G = 10516   11079116881235213072
Parabola =10509 11074116871234813057
Calculul s-a făcut folosind parabola ¿> = 9992 -98.6p - | -0.96p2, iar din moment ce această parabolă este apropiată de cea derivată din datele lui Gerlach, putem admite:
s = 9992 +99,3/) + 0,95p2. ZnSO4
Deoarece valoarea lui A s-a dovedit a fi mai mică de 100, deși este aproape de aceasta, aici, chiar și în soluții slabe, volumul de apă crește prin

o creștere a sării, iar pentru CuSO4 scade. Același lucru este găsit de definițiile directe ale lui MacGregor (§ 45), care a definit:
sau ZnSO4 0.1860.3710.5560.7401.106
19.5° d 19.5° ""   1.001791.003561.005301.007111.01065
θ/o ZnSO4 1.4691.8292.1872.5422.895
19,5° d 19,5° — 1.014101.017531.021121.024461.02798
Pentru a merge de la la - trebuie să înmulțiți d cu 9983,6, 15°
și pentru a merge la, adăugați 8,0-|-0,8/? (deoarece la 10 ° / o diferența de greutăți specifice \u003d 16, iar pentru apă \u003d 8).
Interpolând numerele corectate pentru , se obține, după McGregor: 1°/0 = 10088, 2°/0 = 10 185, iar din moment ce, după observațiile lui Gerlach, Ostwald și alții, mult mai mult ud. greutate, * 1 apoi, fără alte confirmări, nu consider că este posibil, judecând după definițiile lui McGregor, să schimb concluzia din datele lui Kohlrausch 15 °
și Gerlach. Potrivit acestei concluzii, la greutate 1°/0 = 1,0092, 2°/0 = 1,0194.
Pentru sarea de azot-zinc Zn(NO3)2, cu excepția definițiilor lui Franz (§ 127):
p= 5 1020304050
17,5°
5-43-= 1.0496   1.09681.20241.32681.45721.5984
există și definiții ale lui Oudemans (§ 117), care a exprimat compoziția prin conținutul de sare cristalină Zn (NO3) 26H2O, și sp. greutate 5 14°
a dat la:
15°
1 Deci, de exemplu, conform lui Gerlach, pentru 2% - ar trebui să ne așteptăm la o densitate de aproximativ 1,0204, deoarece la p = 2,81 este = 1,0288, prin urmare, pentru 2% la 15 °
- ud. greutatea ar trebui să fie în jur de 1,0195.

0%   " = 0,999320%s = 1,113140%5 = 1,2496
5   1.0258251450452880
10   536301782503292
15   826352131
14°
Aceste numere corespund unei parabole: s = 9993   50,7p' —|— 0-33p'2.
15°
Pentru trecerea la -^-, judecând după ZnCl2, lf-0,17/? sau, deoarece p = pr 0,6363, aproximativ 1 -f-0,il/?'; prin urmare, înlocuind procentul de /? anhidru în locul procentului de sare apoasă pr, se obține, desigur, aproximativ:
s^ = 9992 + 79,5/> + 0,75p2.   Zn(NO3)2
Raportul dintre soluţiile de Zn(NO3)2 la ZnSO4 corespunde deci raportului dintre aceleaşi corte'# Cu, Na şi alte metale.
Pentru sarea de zinc acetic, Favre și Valson (1. s.) au determinat că, cu un conținut la 1000 g de apă:
91,5 183274,5 g Zn(G2H3()2)2
¿2^52=1,057   1,1061,148
23,5°
§ 154. Pentru sărurile de rubidiu și cesiu încă nu există date sistematice și doar definiții fragmentare ale prof. Kanonnikova (§ 139):
Săruri sulfat: RbSO46,140/0¿a±°= 20°1,05041
Cs2SO44,550/019,6° = 20°1,03693
Ant sbl: RbCHO27.6OO/020° 20°1.05133
CsCHO22.730/021° 20°1.01872
Ksno213.670/020° 22°1.08065
Din aceste definiții se poate deduce că dp și Cs sunt aproape de 80, ca și pentru K2SO4, iar dacă există
pentru sărurile sulfat ale Rb, creșterea acesteia cu trans-

curs De la * K la Rb și Cs, apoi slab; este mult mai pronunțat pentru sărurile formice, iar apoi este similar cu o creștere - în tranziția de la CaCl2 la SrCl2 și dp
BaOl2.
Dintre sărurile de oxigen, rămâne să luăm în considerare sărurile de Sr, Ag, Cd, Ba și Pb și vom aranja puținele informații existente în grupuri și, prin urmare, vom începe cu sărurile de argint. Pentru sare de azot-argint AgNO3 există un sistem
definiția matematică a lui Kohlrausch (§ 129) cu - :
p = 5,00   9,9919,9839,9759,97
18,3° = 1,0432 19,3° = 1,0888 19° = 1,1951 18,2° = 1,4766 18,1° = 1,9147
4°'
(§ 124) și astfel obținem:
10   2040
10901   1196914791
15° ds
Pentru a reduce la , din lipsa datelor directe, luăm - 4°   dt
din soluții de CdCl2

p=5
s 15! =10440
4°
60%AgNO3
19180
Potrivit lui Kohlrausch, trebuie recunoscute cel puțin două parabole cu o margine între 20 și 40%. La numerele sale pentru 5, 10 și 20% adăugăm definițiile lui Kanonnikov.
Kanonnikov (§ 139) a dat două definiții, 15°.
4°
pe care le enumerăm
13,51% ¿2^ = 1,12459
1
s---=11250
4°
21,30% ¿15^ = 1,21214
20°
12112
Din definiții mai mici de 25% s-a obținut prima parabolă s ^ = 9992 + 84,39p ψ 0,717p2.
AgNO3
d)
Această parabolă dă 10.432 pentru 5%, 10.907 pentru 10% și 966 pentru 20%, adică numere apropiate de definițiile lui Kohlrausch, dar pentru 40% dă 14.515 în loc de 14.791, pentru 60% în loc de 17,61918, probabil, prin urmare, o altă parabolă este folosită aici, dar pentru găsirea constantelor sale, cele două definiții ale lui Kohlrausch care sunt cunoscute nu sunt suficiente și necesită verificare. Noi cercetări sunt cu atât mai necesare aici cu cât sarea de azot-argint în soluții

folosit adesea în laboratoare, fotografie și multe industrii.
§ 155. Sarea de nitrostronțiu SrN2Oe determinată de Kremers (§ 131), 19 5° de densitate d nu sunt corectate pentru cântărire în aer și se referă la —:—:
c = 5,48 ¿ = 1,0428c = 28,21¿ = 1,2027c = 56,90rf = 1,3705
12.20 093042.79292759.513862
14.54 109747.92322263.484067
Favre și Walson (§ 121) au exprimat compoziția soluțiilor în termeni de număr de N echivalenți gram (106 g) de sare anhidră la 1000 g de apă:
N= 1 23456
=1,081 1,155 1,2241,2891,3501,407
23,4° .
Long (Wied. Ann., 9, 37, 1880) a definit:
p = 5 101520 2534,33
s L· =1,0420 1,0859 4°1,13191,18161,23641,3470
t = 14° 14.3°14.5°14.5°14.5° 14.4°
Kanonnikov (§139) dă:

18,02%	Sr(NO3)2	22,2°	20°s = 1,16059
9,41%	Sr(GHO2)2	22,2°	20° 1,06491
6,72o/0	Ba(NO3)2	23,0°	20°1,05761
11,65%	Ba(GHO2)2	22,6°	20°1,10205
13,60%	Ga(G2H3O2)2	22,2°	20°1,10479

definiții
Există

Pentru una dintre acestea - sare acetic-baritică § 127):
Franz
p=5
slLÊÎ = 1,0436 1,0758 1,1120 4°
10
15
20
treizeci
40%
1,1522
1,2402
1,3558

Pentru sare de azot-barit Kohlrausch (§ 129) determinat: p - 4,18, s
I8'4 =
4°
= 1,0338; 8,36% >18'8 =1,0707. Pentru aceeași sare, Kremere (§ 131) a
dat:
4°
c= 1,80
= I-OI45
19,5°
3,63
5.47
7.48
9.01
1,0292
1,0436
1,0593
1,0707
Pentru azot-cadmiu
sare
Franz (§ 127)
definit:
P = 5 s 17^ = 1,0528 4°
10
15-
20
treizeci
40
50
1,0978
1,1516
1,2134
1,3566 1,5372 1,7608
Unul este suficient
numere,
Mai mult
să-i vezi nemulțumiți
0,01, cu 10% mai puțin decât 0,01 și la
uita-te la astea
„__i
eficienta, deoarece la 5% -------
R

Din nou cu 15% mai mult, iar dacă citez datele lui Franz pentru a fi complet, este în principal pentru a face evidentă necesitatea unor noi definiții pentru acele soluții care au fost studiate de acest observator. $Cd(NO_3)_2$ sunt mai multe
date fiabile ale lui Grotrian (§ 124):
Pentru
p= 1,014
17-95° = 1,0070
4°
19,77° = L0067
4°
5.02
18-94° = 1,0416
4°
20,36° _1 0408
4°
10.07
18,04° = 10875
4°
20,36° = 10869
4°
20.20
17 95° = 1,1926
4°
1±ȚȚ=1>1918
4°
30.00
17^ = 1,3127
4°
19,86° = 13114
4°
39,99
17^ = 1,4590
4°
= 1,4574
4°
48.30
18.00° și 6034
4°
1.6017
4°
Aceste numere arată că expansiunea soluțiilor de $Gd(NO_3)_2$ este aproape aceeași cu $CdCl_2$ (§ 124) și s diferă semnificativ de datele lui Franz. Dacă adăugăm aici datele lui Wagner (§ 149): 7,81% = 1,0744, 15,71% = 1,1593,

22,36% = 1,2411, atunci va exista o discrepanță atât de mare încât numai ea poate servi drept explicație pentru faptul că nu iau în considerare mai detaliat stocul actual de informații.
Pentru sare sulfat de cadmiu $GdSO_4$ Grotrian (1. p.) determinat:
p = 0,282 17-75° = 1,0015 4°r0 000 -1,0010 4°
1,011 17-72° = 1,0085 420,99° =ι 0Q79 4°
5,08 = 1,0495 41,0487 4°
10,11 17,64° = 1,1040 420,00° = 1 1032 4°

25,03   17,66° = 1,2956 42^ = 1,2949 4°
36,07   18,06° = 1,4755 419,64° = 14748 4°
Kanonnikov (§ 139) Xàe*í:
11,47% $CdSO_4$ d —-6- = 1,09650 '° 20°
11,10% $Cd(CHO_2)_2$ = 1,07808
§ 156. Pentru sarea de azot-plumb există definiții ale lui Kremers (§ 131):
c= 11,10   22,6434,7247,7859,02
19,5° - 1,0934   1,18571,27761,37171,4496
p= 10.00   18.4625.7732.3437.12
19 5°
Aceste numere pot fi exprimate ca o parabolă d = 10 000 + 81,56/? + 1,05/? s = 9984+ 81,35/? + 1,05/?2. Dacă acceptăm că schimbările de temperatură aici sunt de 15 °
aproape la fel ca pentru $CdCl_2$ sau $Gd(NO_3)_2$, atunci la ar trebui să ia s = 9992 + 81,9/? +1,05/?2.

Pentru aceeași sare de azot-plumb, Schiff (§ 22) dă: p = 34,79
23.2015.4611.607,73%
17 5° ^7753 = 1-3816 1,22741,14151,1022 1,0661
Aceste cifre sunt mult mai mici decât cele ale lui Kremers. De exemplu, pentru 35°/0 dau 15°
s = 1,385, în timp ce numerele Kremers sunt 1,415. Cu o asemenea eterogenitate, este evident imposibil să fii ghidat de rezultatul mediu.
Lung (§ 155) definit ud. greutăți la temperaturi de la 14 la 15° și le dau direct, corectate la 15°:
p= 5 1015202532,28%
15°
s-^õ~ = 1.0449   1.09361.14651.20421.26781.3716
Aceste numere nu sunt departe de parabolica anterioară -15°
apă. Deci, de exemplu, el dă pentru 25°/0 s - = 1,2696 și aici 1,2678, pentru 10°/o, la , parabola este 1,0916, iar Long este 1,0936. Din astfel de comparații, devin evidente nevoia urgentă de noi definiții și imposibilitatea de a ajunge la vreo concluzie sigură cu stocul actual de date. În general, sărurile nitrice și sulfatice, cu puține excepții, cum ar fi, de exemplu, Na_2SO_4, KNO_3, au fost studiate atât de insuficient în raport cu modificările sp. greutate cu compoziție și temperatură, că pentru ei este acum imposibil să facem o asemenea imagine generală așa cum am putea face cu privire la soluțiile de cloruri metalice.
Dintre sărurile de oxigen, ne rămâne sarea acetat de plumb $Pb(G_2H_3O_2)_2$, care cristalizează cu $3H_2O$. Doi cercetători, Oudemans (§ 117) și Gerlach (§ 126), au identificat ud. greutatea soluțiilor din această sare cu conținutul unui număr întreg p' procent din această sare cristalină:

	Oudemans, 14° Gerlach, 15°	Oudemans, 14° Gerlach, 15°
p'	4°15°p'4°15°	
5	1.03171.0319301.22481.2211	
10	065906543525252669	
15	1018101040—3163	

20 1399138445—3695
25 1808178450-4271
Pentru a face numerele comparabile, traducem datele Oudemans cu 15° la -¿p ï luând ca normă numerele pentru $CdCl_2$, ceea ce nu poate duce la o eroare mare, deoarece toate corecțiile nu depășesc 6 zecimale.
Numerele Gerlach sunt legate de apă 4° = 10000.
% apă sare 510203035
Oudemans =1031510656113951224312519
Gerlach 1031010645113741220112658
Diferența de aici iese deja în evidență mai clar și ajunge la 139 la 35°/0, dar întrucât în valorile -s ~ 5° pentru definițiile lui Gerlach există mai multă armonie decât în cea a lui Oudemans, atunci definițiile lui Gerlach pot fi considerate mai probabile. În același timp, însă, nu se obține acea încredere într-un anumit și mic grad de eroare a datelor, ceea ce singur dă dreptul, bazându-se pe cifre, de a trage concluzii din acestea - în limita posibilelor erori de observație, de pe care am încercat să dau un exemplu în capitolele III și IV.
oct. 1867.

Capitolul IX
SOLUȚII DE COMPUȘI ORGANICI
§ 157. Întrucât printre hidrocarburi există mulți compuși solubili în apă și compoziția lor se modifică în principal dintr-o modificare a conținutului relativ al elementelor și al poziției sau structurii lor reciproce, și nu dintr-o schimbare a naturii înseși a elementelor, se poate aștepta soluţii de mare interes în acest domeniu. Dar, desigur, aici, chiar mai mult decât în soluțiile sărate, este necesară acuratețea determinării compoziției și sp. greutate, deoarece corpurile care se dizolvă au o densitate care diferă puțin de densitatea apei. Și pe lângă alcoolul obișnuit, zahărul și poate chiar acidul acetic, soluțiile apoase de substanțe organice au fost până acum studiate foarte insuficient pentru a le folosi pentru a îmbunătăți cunoștințele despre dependența de bătăi. greutatea compoziției. Din acest motiv, aici, ca și în capitolele precedente, multe definiții trebuie lăsate fără luare în considerare.
Prezint stocul de date cunoscut de mine în ordine secvențială, începând cu alcooli și substanțe zaharoase și terminând cu soluții de acizi, dar consider că este necesar să subliniez că, chiar și pentru corpuri precum acetaldehida și acetona, încă nu există definiții la toate și pentru multe organisme, chiar și, de exemplu, pentru alcoolul metilic și acidul formic, datele nu sunt verificate sau incompatibile între ele și, uneori, nu sunt de acord între ele și, prin urmare, există un domeniu vast pentru cercetări viitoare. .

Cel mai apropiat analog al alcoolului etilic sau al vinului (Capitolul IV), și anume, lemnul sau alcoolul metilic CH_4O, a fost investigat de Dupre (Proc. Roy. Soc., 20, 336, 1871-1872) după ce el și Page au studiat soluții de etil. alcool (§ 75). trucuri
studiile au fost probabil aceleași, iar acest lucru este foarte important pentru paralelismul ambilor alcooli. Cu toate acestea, metoda de obținere a alcoolului metilic anhidru (prin acțiunea $CaCl_2$) pune la îndoială
retrageri

apă. Și într-adevăr, ud. greutate anhidru-Dupre găsit
completitudinea polimetil ^- = 0,80334, în timp ce altele
Fără să menționez multe altele, voi da
(vezi Landolt și Tabellen, 1864) |^3 = 0,796, ceea ce dă
la ^-=0,81371, la da mai puține bătăi. greutate. definiția lui Landolt
= 0,7946.
20°
Traube (Veg. 1886), după cum vom vedea mai târziu, a găsit ^=7931.
Dupre dă pr procent în greutate din alcoolul metilic original 10° 20°
1
si ud. greutatea soluțiilor la și la ,1 și de aici derivăm pentru 15 °
sp. greutate^ (aceste numere sunt reglabile), tot pentru 20°:
alcool
cercetători
1 În plus, Dupre a determinat: 1) capacitatea medie de căldură de la 18 la 60 °, numărând apa = 100; 2) punctul de fierbere la o presiune de 757,4 mm, 3) înălțimea de creștere în tuburile capilare, numărarea apei = 100 și 4) compresibilitatea la presiune de 1 atm. la 15-17°. În plus, dăm din definițiile lui Traube (vezi mai jos) coeficientul de frecare internă μ la 20 ° și vâscozitatea la aceeași temperatură, luând în considerare vâscozitatea apei la 0 ° = 100:

P	Capacitate termică Punct de fierbere Capilaritate Compresibilitate Frecare internă Vâscozitate
0	10099,93°1000,00004740,010356,7
10	98.5882.5768.8243713473.5
20	95.9175.2658.8343616490.1
30	92.6670.6852.46429183100.5
•40	89.2268.3148.95478188103.1
50	84.6467.0846.5449218299.8
60	80.1865.7546.4755416389.5
70	75.5064.6545.18617——
80	70.0063.1344.0074211462.7
90	64.2860.9642.61910——
100	58.3258.6040.97108806133.3

P'	10° S 4°20° 8 4°20°-^-dp15° S ~4°"P1ЙГ1502
0	9997.39981.9—15.099920— 1.5
10	9863.29838.4—13.798529.65- 3.1
20	9747.89708.0—12.5972919.30- 4.7
30	9622.29567.5—15.1959628.96— 6.0
40	9472.99405.4—17.1943938.61— 7.0
50	9299,19220 5—19 2926048,26— 7,9
60	9104.89020.7—20.8906357.91— 8.5
70	8898.38803.5—22.8885167.56— 9.1
80	8659.88565.5—24.8861377.22- 9.6
90	8405.48307.9—26.6835786.87—10.1
100	8137.18033.4—28 3808596.52—10.4

Valoare
cât pentru
derivat
soluții de alcool etilic (§§ 79 și 85),
ds
aici se schimba complet.
De asemenea

dar ea
chiar mai puțin decât cel al alcoolului etilic. Acolo, valoarea lui variază de la 12 la 30, aici este până la 28. Dar aici, ca și acolo, începând
din apă, se produce la început o scădere, care apoi se transformă într-o creștere, trecând la alcool anhidru. Sunt puține date pentru a judeca mai precis compoziția acelor soluții cărora le corespund punctele de schimbare în cursul derivatei; și mă voi limita la observații generale când voi prezenta restul materialului experimental referitor la densitatea soluțiilor de metanol.
§ 158. Duclos (Ann. ch. phys., 13, nr. 5, 76, 1878), investigarea coeziunii prin formarea picăturii, Compilat după volum
Aceste numere corespund celor date pentru C * 1 2 * * * H6O în §§ 75 și 76. Un studiu comparativ al proprietăților soluțiilor, în opinia mea, nu ar trebui doar să lumineze multe aspecte ale dizolvării, ci și să contribuie la înțelegere. a „relaţiilor dintre diferitele proprietăţi fizico-mecanice.
reniul din căldură, compresibilitate, capilaritate, căldură latentă de evaporare și vâscozitate etc., trebuie să existe o relație internă, cauzală, după ce am înțeles care, vom câștiga mult în înțelegerea naturii combustibilului
1 p = p'.0,9652, conform § 159.
2 Pentru a determina - la 15 ° am folosit informațiile care pt
dt
apă, această valoare este -1; 5, iar pentru soluții puternice există o valoare de aproape
constantă la 10-20°.

la 15° dintr-un amestec de alcool metilic și apă, a luat apă la 15° ca unitate și, probabil, nu a corectat densitățile pentru cântărire în aer. După ce am făcut această corecție, calculez procentul de greutate și p.p. din datele Duclos. greutate, numărând apa 4° =10000:
Pentru 100 de volume. soluție luată alcool metilic Densitate 15 °
15 ° Greutate procente 1sp. greutate goală 15° 4°
V = 2 volume d = 0,9971p' t= 1,605 = 9963p = 1,6 * 1 2
5 volume 99294.0399214.0
10 "98798.0998718.0
20 "974216.41973416.3
40 " 950033.66949233.5
50 "934542.78933842.6
60 "923451.95922751.7
80 " 871373.41870773.1
90 " 846285.15845784.8
100 "7995100799199.6
Traube (Veg., 871, 1880), determinarea vâscozității soluțiilor de non-câte substanțe organice, a găsit greutatea soluțiilor de alcool metilic: 20 °
la 46-următoarele bătăi.
P 20° S~15e V-VP20° 8 4°15° S 4°
10 0,98029816400,93509384
20 966796885091649204
30 952095486089538995
35 943294638084778524

37.2 9401943410079317983
În ultima coloană, dați UD'15°. se calculează greutăți
ca prin folosirea j- găsită din definiţiile lui Dupre.
§ 159. Pentru ca definițiile lui Dupre, Duclos și Traube să fie
comparabile între ele, ar trebui să se ia un alcool inițial.
V
1 y \u003d 0,7995 J.
2 p = p' 0,996, conform § 159.

sau determinați conținutul de apă al acelor alcooli care sunt
considerați anhidri. Pentru alcoolul anhidru propriu-zis, a trebuit,
din lipsă de definiții speciale, să iau alcool 15 °
Traube, ca cea mai ușoară: s - = 7983. Din datele lui Dupre pentru
80,90 și 100% la 5 = 8085 + 28,0 (100 - p') - 0,08 (100, - ■ "
- p')2> si deci ud. greutatea 7983 corespunde pf = 103,6. Prin urmare,
pentru datele lui Dupré, p = p'. = p' 0,9652. La fel pe-
Constatăm că alcoolul original Duclos (s = 7991) conține doar 99,6°/0
alcool metilic Traube anhidru. Astfel, mărturiile tuturor celor trei
observatori sunt date pentru un singur rezultat-150
ceva alcool. Apoi datele lor pentru sunt interpolate și
numerele Duclos sunt in plus reglementate si ca urmare se obtin batai.
greutatea mesei atașate corespunzătoare * 15° .
4°'

	TraubeDuclosDupre15° dp
/> = 0	999299929992 - 15,4
10	981698419847— 13.6
20	968897109720—12.5
30	954895799580-15.2
40	938494129415-18.0
50	920492429226-19.9
60	8995-9018-21.8
70	-88378788-23,8
80	852485988541—26.3
90	——8270—27.9
100	798379837983—29,5

Întrucât contradicţia mărturiei este foarte mare, şi de
vreme ce
Observațiile lui Dupré sunt mai complete și mai armonioase decât
altele, atunci mă voi limita la câteva observații, bazate exclusiv pe
concluziile din observațiile lui Dupre.
Din primele trei date (0,. 10, 20%) urmează o parabolă
s = 9992 - 15.+ O.Oθρ2,
66*

care în formă şi proprietăţi corespunde perfect parabolei (!)
soluţiilor de C_2H_6O: $ = 9992-18.0 p 4" 0.196p2 (§ 85). Coeficientul A
(la p) a ieșit mai puțin, dar și coeficientul B este mai mic numeric
și, cel mai important, semnele pentru ambele sunt aceleași; valoarea
mai mică depinde, după toate probabilitățile, doar de faptul că
densitatea alcoolului metilic este mai mare decât a alcoolului etilic,
adică mai aproape de densitatea apei.
Din ultimele trei date (80, 90, 100°/o) se obține o parabolă

$ = 7983 +29,5 (100 - p) - 0,08 (100 - p)2.
Și această parabolă este similară cu (IV) a alcoolului de vin: $ = 7937 + + 30,9 (100 - p) - 0,196 (100 - p) 2, iar coeficienții s-au dovedit a fi mai mici;
Dacă luăm soluții pornind de la compoziția CH4O + ZH2O = 37,21% și anume 40, 50, 60%, atunci obținem o parabolă
$ = 9981 - 10,35r - 0,095r2.
Și această parabolă, în ceea ce privește semnele la coeficienți și în mărimea lor relativă, este similară cu parabola (III) a alcoolului etilic (§ 85). Această parabolă dă Pentru p \u003d 100 $ \u003d 7996, adică un număr apropiat de bătăi. greutatea alcoolului în sine, precum și parabola (III) a alcoolului obișnuit (da 7968). Ambele parabole la p = 0 dau o valoare apropiată de sp. greutatea apei.
Din aceasta este deja evident cât de mare este similitudinea în structura soluțiilor de alcooli etilici și metilici. Dar, în ciuda acestui fapt, nu îndrăznesc să transfer în totalitate sau cu unele modificări la alcoolul metilic acele concluzii la care s-a ajuns pentru alcoolul etilic, deoarece informații exacte despre ud. greutate,. dar, ei nu sunt aici și trebuie să ne limităm doar la general
remarci, dintre care cel mai important este să subliniem natura schimbării
dsdp'
derivat
Valorile sale sunt date în ultimul
coloana tabelului precedent și sunt reprezentate în diagrama alăturată.
Oferă tot dreptul de a distinge clar legătura
între apă și alcool * metilic și anume care conține aproximativ

20°/o, adică aproximativ CH4O-|-9H2O. Este suficient să comparăm diagrama atașată cu cea dată în § 79 (și în § 86) pentru a vedea asemănarea dintre soluțiile de CH4O și C2H6O. Pentru soluțiile de alcool etilic de la C2H6O12H2O la alcool anhidru, trei parabole ar fi putut și ar fi trebuit să fie distinse, deși scăderea este în desfășurare.
Aici, de la CH4O9H2O la alcool anhidru, după toate probabilitățile, sunt atașate și trei parabole, dar precizia este mică pentru a le distinge și nu există niciun motiv pentru a înlocui una. Prin urmare, după ce am subliniat marea similitudine dintre soluțiile de CH4O și C2H6O, nu consider că este posibil în prezent să aprofundez subiectul mai detaliat.
§ 160. Între soluţii ale altora cercetate:
1) Propil normal p = 10   30
20°
s—= 9840   9510
0%10%20%30%tf%50%
ÌHHI I
dP 1
dp~20
^■=-30
IfiJ
Schimbare
marginal
alcool: .
50

52,6 55
9141
9044 8995
+
50% 60% 70° 60% 90%100% ------1--1- I 1 --1--1_
ds derivați ai alcoolului N-metil.
Traube alcooli (§ 158)
70
100
8697
*8051
2) Alcool izopropilic (autorul însuși notează diferența dintre Brühl și Perkin pentru același alcool în 100% anhidru 8076
10
20° s = 9835
3) Alcool butilic normal:
20° p = 2, $-£3" = 9955;
4) Alcool izobutilic:
P = 2
20°s ^0 = 9949
4
9922
treizeci
9574

6
9895
bate greutate de la bye-vide):
20°
s-^- = 9927.
8 100%
9869 8029

, 20°
Pentru primele patru soluții la $ = 9983 - 17,38r + 0,425r2. Forma acestei parabole este foarte asemănătoare cu (I) pentru alcoolul etilic, doar B la p3 este mult mai mare, iar aceasta depinde probabil de creșterea greutății parțiale, deoarece pentru alcoolul metilic acest coeficient (0,09, § 159) este mai mic decât pentru etil (0,196, § 85).
1 20°
5) Alcool izoamilic: p \u003d 1, 2 și 2-3%, s - 9967, ¿9 \u003d 100, $ \u003d 8121.
Duclos (§ 158) a făcut și o definiție pentru soluțiile acestor alcooli, exprimând compoziția în volum.
1) Alcool izopropilic:
v= 5 1018,2
15°
d = 9934 9868 9787
procente v:
treizeci
40
60 80
9605
9477

9064 8584
9651, 9646;
unele
100
7070
2) Alcool izobutilic:
5
6
v = 2,5
15°
15° ==
9930
9915
10
100
9875
8064
3) Alcool amilic:
υ= 0,5
15°
d £^-=9994 9988
9975 99669955
100
8148
1
2
3
4
Aceste date sunt atât de puține și fragmentare încât au încetat să lucreze asupra lor.
nu trebuie să ieși.
§ 161. Datorită utilizării pe scară largă a soluțiilor de glicerol $C_3H_8O_3$ în tehnologie, densitatea acestora a fost determinată de multe ori (Fabian, Metz, Schweikert, Champion și Pölle, Strommer), dar mai detaliat și, aparent, cel mai precis de către Lenz (Fresenius). Zs. anal. Ch., 19. 297, 1880) şi Gerlach (Die Chemische Industrie, nr. 9, 1884).
Lenz, analizând vânzările, cea mai concentrată glicerină, judecând după conținutul de carbon și hidrogen, a luat-o ca 96,04% și, luând această glicerină, a determinat conținutul de apă

atunci când este amestecat cu o anumită greutate. Lenz a analizat din nou una dintre soluțiile obținute și a obținut conținutul de C și H, în concordanță cu sinteza. a determinat greutăți fără corecție pentru cântărirea în aer și le-a raportat cu apa la aceeași temperatură:

P	1/°P1 73"
96,04¿	= 1,258512,6°35,85¿=1,093012,0°
69.93	188713.825.49064812.6
59.75	157412.219.17047513.2
54.28	143813.015.00' 037413.0
44.84	117812.09.68023713.6

Pentru a deduce de aici datele referitoare la , vom folosi definițiile lui Gerlach,1 2 care includ datele pentru extensie.

Gerlach a procedat din glicerina purificată prin distilare. El a găsit punctul de fierbere = 290°, adică cel care a fost găsit de mine (Lieb. Ann., 114, 168, 1860) și aprobat de studiile detaliate ale lui Oppenheim, care oferă deja o oarecare garanție pentru puritatea glicerinei originale. Când este amestecat cu apă, Gerlach a observat creșteri de temperatură, prezentate în tabelul atașat, unde este indicată în dreptul acesteia valoarea compresiei determinată de Gerlach pentru 100 de volume de soluție care apare la 20 °. În același tabel, dăm, în plus, o definiție a 15 °
împărțirea densității la , punctul de fierbere (în lichid) și presiunea vaporilor la 100 ° conform observațiilor aceluiași Gerlach:

1 Această metodă, care pare exactă, însă, nu poate da un rezultat precis, deoarece analiza organică dă o eroare considerabilă.

2 Lenz acceptate pentru 12-14°:

100 908070605040302010
1,2691 1,2425 1,2159 1,1889 1,1582 1,1320 1,1045 1,0771 1,0498 1,0245

Biblioteca „Runpverse”

P J 15° d 15° Punct de fierbere Presiunea vaporilor (mm) Creșterea temperaturii Compresie
0 1,0000100°7600°0
10 0245100.97401.10.225
20 0490101.87172.00.485
30 0750102.86903.30.705
40 10201046574.10.948
50 12901066184.71.080
60 15701095654.91.101
70 1850113.34964.41.013
80 21301213963.60.814
90 24001382472.40.503
100 1.265329064 200

1 Cea mai mare compresie și cea mai mare creștere a temperaturii coincid aici, ca în H_2SO_4 (§ 60).

2 Deoarece, conform sensului ipotezelor date de mine pentru soluții, ar trebui căutate aceleași modificări în alte proprietăți ale soluțiilor care corespund densităților, am testat în acest sens elasticitatea vaporilor [v1] a soluțiilor de gli-
cerin. De la 0 la 60%, poate fi exprimat ca o parabolă h \u003d 760 - 1,68r -
- 0,024r2: 102030405060%
Gerlach 740717690657618565
Parabola 740.8717688654616573

La 70%, această parabolă nu mai este aplicabilă, iar între 60 și 70% se află compoziția $C_3H_8O_3$ + ZH_2O (= 63%), care se exprimă în sp. greutatea și temperatura de formare. Pentru această soluție, parabola dă h \u003d 559, iar de aici până la glicerina în sine putem număra din nou o parabolă:

h = 64 + 20,22 (100 - p) - 0,185 (100 - p)2:
P = 708090
Gerlach 496396247
Parabola 504394247.7
100
64
64

Deși există diferențe de calcul, depășind poate erorile de observații, este foarte probabil ca două parabole, dată fiind acuratețea determinărilor, să nu fie suficiente pentru ud. greutate. Astfel, același principiu (liniaritatea derivatelor) și aceiași compuși definiți sau limitele de aplicabilitate ale parabolelor, poate, vor ajuta la studiul altor proprietăți ale soluțiilor, pe lângă ud. greutate și eforturi îndreptate

În ceea ce privește densitățile, remarcăm în primul rând că, judecând după definiția pentru glicerol în sine citată de Gerlach, densitățile date de acesta nu sunt corectate pentru cântărirea în aer și, prin urmare, glicerina sa originală avea la -^-$ = 12 639 Conform definițiilor mele, s = 12624,4 =
15°
12 694,9, din care rezultă că la s = 12636, un număr aproape identic cu cel obţinut de Gerlach. El a determinat, de asemenea, modificările de volume în timpul încălzirii, luând în considerare volumul la 0 ° = 10.000:

P =	102030405060708090100%
10°	10010100201002510030100341003810042100431004510045
20	10030100451005810067100761008410091100921009510090
30	10059100781009710111101241013310143101441014810140
40	1009510117101431016010175101841019510197102021Ò190
50	10137101601019310211102291023710246102491025510240
60	10188102141024710266102851029510304103051031110295
70	10245102711030210325103431035310362103641036710350
80	10307103351036510385104041041210421104251042410410
90	10372104021043110450104671047310481104851048110470
100	10441104751050210518105341054010547105501054210526

Deoarece vt : 10000 = s0 : stì, apoi s, = 10.000^, și prin urmare găsim mai întâi pentru temperaturi de la 0 la 40° valorile D și E exprimate ó'^ = ó'0(1 - Dt - Et2), iar apoi, luând densitățile , aflăm din ele (corectând pentru cântărire în aer și față de

Progresele în această direcţie promit un mare interes nu numai din partea elucidării soluțiilor, ci și pentru elucidarea relațiilor care există între diferitele proprietăți fizice și chimice ale corpurilor în general. Deja din ceea ce este indicat în acest studiu, se poate crede că între schimbarea densității, căldura de formare, conductivitatea galvanică, presiunea vaporilor, capacitatea de a cristaliza și expansiunea din căldură, există o astfel de conexiune încât acum este posibil să se facă formula concluzii exacte.

0° 30°
la apa 4° = 10.000) sp. corectat. greutatea la și -&■, precum și valorile la 15°. În același tabel dăm pentru 15° :

P	10 000D10000E	So15 ° S—-5g „£-15” arParabolads dp
Yu°/o	0,500,047-91	4°=1025410236—2,024,41023324,5
20	1.660.031	1051310480-2.225.21047225.3
30	1.850.057	1078310740-2.826.41073926.2
40	2.670.032	1106011009—3.527.01100527.0
50	3.110.031	1133911279—4.127.51127927.8
60	3.610.024	1162611558-4.6 *27.91156228.7

70 4.050.020 1191511837-5.228.01184527.8
80 4.150.018 1219812117-5.427.51211826.9
90 4.360.016 1247212386-5.726.11238225.9
100 4.350.008 1276012639-5.724.51263725.0
Deși în termeni generali, schimbări în bătăi. greutățile cu temperatură se dovedesc a curge corect aici cu o modificare a compoziției, dar este totuși evident că erorile ajung la câteva zece miimi, așa că trebuie să aștepte în ud. ponderi ale erorii medii, cel puțin +5.
Pe baza informațiilor primite, acum se poate oferi
150
nye Lenz duce la . Corectându-le, de altfel, prin cântărire
în aer și interpolând, obținem:
P= 100 706050402010%
15° S 4o -12636 118731156111301110241048610235
Pentru 90, 80 și 30°/0, conform lui Lenz, sunt afișate bătăile.
greutăți: 12410, 12156 și 10752. Deși pentru 10, 20, 60 și 100°/o diferențele dintre concluziile din observațiile lui Lenz și Gerlach sunt mici, dar pentru 50 și 70°/0 diferența este semnificativă (până la 36), și, prin urmare, atunci trebuie să alegeți dintre doi observatori. Ar trebui să se acorde preferință numerelor Gerlach, deoarece sunt mai pline, mai slabe și se referă la drepte

definițiile noastre sintetice, care inspiră mai multă încredere decât datele Lenz stabilite prin analiză. Datele lui Gerlach arată clar că de la 0 la 60-70% derivatul crește, apoi scade la 100%. În acest caz, între 50 și 70% se află atât punctul de cea mai mare compresie, cât și compoziția care corespunde cu cea mai mare cantitate de căldură degajată. Chiar și în schimbare-ds
Se observă că de la 0 la 60% creșterea este corectă și puternică și după aceea devine slabă. Astfel, nu există nicio îndoială că aici se află „punctul unic” al soluțiilor de glicerol. Dar, totuși, toate modificările sunt slabe, nu ascuțite și este imposibil să se facă o judecată exactă cu privire la compoziția „punctului singular”. Teza ar trebui testată
diverse compoziții aproape de 60%. Cel mai natural hipo-constă în faptul că compoziția se manifestă aici:
$C_3H_8O_3 + 3H_2O$ = 63,03% glicerol.
ÎN
această ipoteză se bazează pe glicerină și apă, deși definițiile nu sunt scopul soluțiilor de glicerină
în cadrul erorilor existente
este posibil, dar nu există niciun motiv să credem că doar între aceasta are loc o singură legătură, ei admit posibilitatea „de a vedea alte
cerin. Și dacă ne întoarcem la cazul alcoolului obișnuit, trebuie să comparăm compusul $C_3H_8O_3$ -|-$3H_2O$ cu compusul ds.
$C_2H_6O12H_2O$, mergând din care, în ambele direcții, derivata
, ds
scade (valoarea numerică crește pentru că este negativă). La fel și aici din soluția numită de glicerină. Dar cu alcool, de la cel mai înalt punct până la 100%, derivata nu merge de-a lungul unei linii drepte, ci de-a lungul a trei, ale căror pante (§ 86, totuși, diferă puțin, iar dacă observațiile de acolo nu au fost suficient de precise, ar trebui să recunoască o linie dreaptă în loc de trei. Aici, cred că e

la fel. De la 0 la 63%, poate, va trebui să ia mai mult de o linie dreaptă, dar deocamdată1 va trebui să ne mulțumim cu una
1 Înlocuirea a trei linii drepte, care diferă puțin în pantă, cu o singură linie dreaptă ar implica inexactități în alcool, ajungând până la ± 10, dar aici, poate,

noah. Astfel, din totalitatea datelor lui Gerlach de la 0 la 60% se derivă o parabolă: 63,03% $ = = 11650, a doua este 11633, dar prima valoare, găsită din mai multe date, mi se pare mai probabilă și, luând asta numărul (11650) ca număr neîndoielnic, pentru ambele parabole obținem:
s ÿ = 9992 + 23,65r + 0,0420?2;
s \u003d 9671 + 34,33r -H 0,0467 / A
$C_3H_8O_3$ (I)
$C_3H_8O_3$ (II)
ds
și la masă, da-
Bătăile sunt calculate în funcție de aceste parabole. cântărind concluziile lui Gerlach.
În parabolele rezultate, așa cum am văzut în parabolele alcoolului (Capitolul IV), coeficientul B la p2 s-a dovedit a fi
numeric aproape la fel, dar cu un semn urât, și este suficient să te uiți la diagrama atașată pentru a vedea asemănarea generală care există între schimbarea-ds
derivați pentru alcool și glicerol. Rețineți că diferența medie greutatea corespunzătoare la 1% pentru glicerol și apă = 26,47, iar derivatul atât lângă apă (23,65) cât și aproape de glicerol (25,0) este clar
40
60
20
80
100
Pentru
ds
Schimbarea soluțiilor derivate ale glicerolului.
Mai puțin.
§ 162. Între numeroasele determinări ale densităţii soluţiilor de zahăr cristalin $C_{12}H_{22}OP$, iau pentru început
și toate datele pentru s conțin această eroare. Mai mult, investigațiile ulterioare și o creștere a preciziei determinărilor lui s pot complica și mai mult problema exprimării dependenței densității de compoziție. În zilele noastre, doar comparativ „aspre, schimbări majore sunt perceptibile, și chiar și atunci cu observații foarte precise, și de aceea nu putem vorbi decât despre prima aproximare a adevărului. Astfel, legea lui Mariotte nu este altceva decât o primă aproximare.

Datele foarte complete ale lui Marignac (§ 19) pentru că a determinat prelungiri de la 0 la 30°. El, conform obiceiului său, a exprimat compoziția în termeni de număr de particule m de apă per particulă de zahăr $C_{12}H_{22}OP$ și, prin urmare,

și la apă la 4°,
greutățile sale UD sunt raportate la vid
_ 34 200
R ~ 342 + v. 18
care se ia densitatea = 10000:
TP PS — 4° H 150—15° dt 15Δ
25 43,1811995,3 -3,040g -0,02568g211943,9 -3,819,6
50 27,5411201,6 -1,791g -0,037971211166,2-2,937,5
100 15.97.10669.8 —0.898g —0.04629g210645.9—2.296.6
200 8.6710353.4 —0.310g —0.05179g210337.1—1.865.0
400- 4.5410182.2 —0.139g —0.05013g210168.8—1.644.4
Oud. greutatea zahărului cristalin Marignac găsit = 1,59 și a arătat că în timpul formării soluțiilor, compresia este mică. Prin Δ am notat (în ultima coloană) diferența dintre bătăi. greutate la 15 ° de la bătăi. greutate la 17,5°, ceea ce este util pentru zaharometria practică, unde o temperatură de 17,5° (=14°P) este luată ca normal^ Această diferență variază aproape proporțional cu procentul de zahăr; la p \u003d 0 it \u003d 4,2, iar deasupra Δ \u003d 4,2ψ0,108ρ4 "0,0004ρ2. Valoarea derivatei se modifică, de asemenea, de-a lungul unei parabole, foarte aproape de o dreaptă, și anume aproximativ astfel:
= -(1,5.+ 0,037Z-+C,00045Z2).
15°
Oud. greutatea la ^¡- satisface și o parabolă foarte bine: ș = 9991,6-
|
ρ= 10 20304050%
15°
s -ρ- = 10391 10823ï 1285lí 78012306
, ds .
-d^i5°= 41 5 4'4.747.951.054.2
ds -díl5°—-2,4 -z.ɵ—3,7—4,4
deci—"15= 27,5384859
Δ = 5,3 6,57,89,21Œ6

Aceste numere determină densitatea soluțiilor de zahăr de la 0 la 30° și de la 0 la 45°/0.
Gerlach (Specifische Gewichte der gebrâuchlichsten Salzlõsungen, 1859, p. 112) mai devreme Marignac a determinat extinderea soluțiilor de zahăr, dar datele sale, deși se referă la limite mai largi de temperatură și conținut de zahăr, au evident mai puțină acuratețe și armonie. Gerlach nu a dat ud. greutatea soluțiilor de zahăr și, prin urmare, la definițiile sale, pentru paralelismul calculului, avem 0 ° adăugăm asta pentru ud. greutate la . Pentru soluțiile care conțin 10, 20, 30, 40 și 5O °/o zahăr, Briquet (vezi mai jos) dă sp. greutăți 10404, 10832, 11295, 11794 și 12329.
17 5°
Ducând mai întâi la cântărirea în gol și la , și apoi, prin conform Marignac, 15° la ψΓ, obținem:
0° * 4° ~ 10413108511132411833122379
R ~ 1020304050%
15° V = 10021100281003410042100 50'
301 64748494110by
50 145156170184204ger-
70 255265277287306lahu
100 442450456465457t

Din aceste date Gerlach găsim:
*0_y15 -   2230384962
s15- s30-4449566072
ds ^r15° = - 2,2-2,6 - ZL-3,6-4,5
Aceste numere sunt apropiate de cele * care rezultă din definițiile lui Marignac.
Cea mai mare popularitate este folosită în practica determinării densității soluțiilor de zahăr Balling la Praga (1839). Au fost enumerate de Briquet în 1854 (Dingler's Polytechn. J., 136.214):
1 Volumul la 0° = 10.000.

d 17 5°   15°dllÊÏ15°d15°
o 17,5°   4°17,5°4°17,5°4°
P în aer   spre gol în aer în gol R în aer în gol
0% 1,0000s   = 9992 1019225% 11059s   = 11051 . 1128750%
12329   5=12321 12602
5   1.0200   301295   552610
10   0404103963515401153260290012892
15   0614106064017941178665319913191
20   0832108244520571204970350713499
Din dxs trecerea a fost deja făcută de mine prin calcul pe baza §§ II şi 12 şi a datelor lui Marignac.
Pentru soluțiile slabe, apropierea numerelor Balling și Marignac este foarte mare, dar aproximativ 45% s-a obținut o diferență de până la ± 10 și, prin urmare, ar trebui luate alte definiții pentru cele mai puternice soluții, în special cele în care nu există date Marignac. .
Tollens (Veg., 1403, 1887), studiind capacitatea de rotație a zahărului, a determinat ritmul. greutate 17 soluții. În același timp, nu a făcut ajustări pentru cântărirea în aer, a luat ritmul. greutate la apă1 17 5°
la , și, prin urmare, aceste numere bat. cântărim noi direct (conform § 11)
corect pentru cântărire în aer: 1 2
P   17,5° în —P17,5° 94°P17,5°
0   0.9987510.461.0407517.731.07154
3,82 1,0136610,820421727,80118862
4.38 0159612.070474434.8315175
6.61 0248714.200557244.9120350
7.94 0302117.450705258.4827826
10.39   0397617.680708969.2134399
1   El a împărțit densitățile observate direct la 1,00125, prin urmare, a luat apă la 17,5 ° sp. greutate 0,99875, care satisface perfect cele mai bune definiții
2   Această observație ar trebui să suspecteze o eroare sau o greșeală de tipar și am aruncat-o.

Schmitz (Veg., 1414, 1877), în același timp cu Thomsen, explorând 20 ° același obiect, dă oud. greutăți deja referite la gol:
p= 2.00   5.0010.0016.9925.0039.9854.9664.98
20°
= 1,00607 1,017871,038201,067771,103671,176641,257321,31650

Am considerat necesar să calculez complet aceste două studii de capital și am procedat astfel: mai întâi, prin interpolare, am găsit ud. greutățile la temperaturile cercetătorilor, apoi sunt reduse la 15° folosind datele lui Marignac, iar rezultatul este dat în tabelul de mai jos. Deși definițiile lui Marignac sunt limitate la 43°/0, dar, ținând cont de validitatea ce decurge din el „definițiile lui de expansiune, continuând [și pentru soluții mai puternice, cred că prin aceasta eroarea nu poate depăși erorile obișnuite în determinarea ud. cântare. Chansel (S. g., 74, 276, 1872), observând că volumul scade prin inversare, a dat următoarele definiții ale bătăilor. greutate: a) soluții de zahăr cristalin și b) glucoză, adică zahăr inversat, având în vedere compoziția sa a fi $C_6H_{12}O_6$ anhidru și, prin urmare, 19 părți în greutate de zahăr cristalin dau 20 părți în greutate de glucoză. Ponderările pentru gol nu sunt corectate:

P = '°°510152025%
a) d 0° —: 1.0/2031.04Ì31.06301.08541.1086
b) , θί_ " 0° -2064176348561086
V ν'0̄.99860.99740.99640.99550.9946

Ultima linie oferă raportul dintre volume înainte și după inversare. Având în vedere validitatea observațiilor de mai sus, consider că este de prisos să citez definiții fragmentare (Nairimer, Kanonnikova) ale soluțiilor de zahăr, dar trec direct la comparația de la

date introduse: ud. greutăți (în gol) ale soluțiilor de zahăr cristalin $C_{12}H_{22}O$P la 15°, numărând apa la 4° = 10000:

Potrivit Balling-Bricks. Potrivit lui Marinjak. Potrivit Chances of Love. Potrivit lui Tollens. Potrivit lui Schmitz. Parabola

5 10192101871018810188101891 0187
10 10396103911039310391103921 0391
20 10824108231082410822108221 0823
30 1128711285—112891128811289
40 1178611780—117881178611789
45 1204912039—120511205012051
50 12321——1232312322 .12322
55 12602——126021260112602
60 12892——128911289012890
65 13191——131881318713186
70 13499——13494—13491

Acordul dintre definiții este atât de mare încât nu poate fi pus la îndoială
acuratețea inferenței medii și doar observațiile lui Marignac diferă cu aproximativ 45% față de restul. Pentru ieșirea parabolei, am luat 10% = 10392, 20% -10823, 30% -11287, 50% -12322, 60% -12891
si a primit:

s = 9991,6 + 38,204/7 ψ 0,1683/Λ$C_{12}H_{22}O$P

Numerele corespunzătoare acestei parabole sunt date în ultima coloană. Deși satisfac perfect realitatea, există totuși motive să ne gândim că, poate, apare o combinație specială între apă și zahăr în mediul soluțiilor. Cu toate acestea, precizia, deși mare, a studiului bătăilor. greutatea nu este suficientă pentru a decide acum să căutați două parabole, deoarece abaterile de la o parabolă sunt foarte mici. Numerele Balling-Brix sunt mai mari decât altele pentru cele mai slabe soluții; greutatea este limitată de o eroare care poate ajunge până la + 3 în derivare.Dar din moment ce

1 Acestea, însă, nu sunt luate în considerare de mine, la derivarea valorilor probabile ale lui s conform lui Tollens, cred că pentru 27,8% Tollens are o greșeală de scriere sau o eroare.

derivata la 0°/o = 38 la 70°/o ajunge la 61,8, atunci doar sutimile de procente sunt supuse îndoielii, zecimile pot fi op împărțiți la bătăi greutate cu precizie deplină.

§ 163. Vom număra soluțiile de glucoză dreaptă după cantitatea de glucoză anhidră $C_6H_{12}O_6$ (și nu H_2O hidratată) și vom lua doar definițiile lui Tollens (Beg., 1531, 1876) ca fiind cele mai extinse și detaliate. Tollens a dat ud. greutate în aer 17 5° la , ritmul ei. reducem greutățile direct conform § 11 la gol:

P = 7.689.299.3710.0610.6312.9518.62
17,5° = 1,028681,035451,035931,038771,040861,050701,07484
P = 31.6140.7443.9948.8753.0286.61
17,5°
s 4° = 1,133921,177421,193741,218991,240961,41314

Interpolând prin părți până la 50°/0, obținem:

R =: 51020304050
17,5° 5 40 —10182103841080911262 1173812249

Aceste numere sunt traduse folosind datele lui Marignac pentru zahăr obișnuit:

15°
40 USD = 101871038910816112701174712260
Parabola 101871039010815112681174912257

Ultima linie se calculează prin parabolă: s = 9992 + 38,40r + 0,1383/A $C_6H_{12}O_6$

În ceea ce privește soluțiile de concentrație mai mare, pentru ele o dată disponibilă (86,61°/0) nu corespunde parabolei găsite, iar dacă observația este corectă, atunci arată că undeva între 53 și 86°/0 regiunea altei parabole. începe.

Comparând soluțiile de glucoză dreaptă cu soluțiile de zahăr cristalin, vedem că, cu aceleași procente, primele sunt mai ușoare decât cele din urmă, dacă conținutul este mai mare de 7 ° / 0, dar pentru soluțiile cele mai slabe este invers, soluțiile de zahăr. sunt mai ușoare decât cele cu glucoză, deoarece coeficientul A pentru acestea din urmă

sunt mai multe (zahăr 38,2, glucoză 32,4). Dar pentru a compara soluțiile ambelor substanțe zaharoase, acestea trebuie să conducă la aceeași compoziție. Cel mai simplu mod de a face o comparație este prin exprimarea conținutului de carbon, deoarece ambele substanțe sunt hidrați de carbon. 1 parte în greutate de zahăr cristalin conține 0,4211 carbon, iar glucoza conține 0,4000 carbon și, prin urmare, notând prin pc, procentul este de 150 continut nye in solutia de carbon, obtinem pentru:

= 9992 90,7 buc 4~ 0,95 buc2, zahăr cristal
$2 = 99924-96,04" 0,86 pc2 glucoză dreaptă

Este evident aici că soluțiile de glucoză cu același conținut de carbon vor fi mai grele decât soluțiile de zahăr în toate soluțiile, deoarece egalitatea are loc la aproximativ pc = 60%, ceea ce corespunde unui

conținut de mai mult de 100% zahăr. Și prin urmare, transformându-se în glucoză corectă, soluțiile de zahăr cristalin vor da o contracție, în funcție, bineînțeles, de adaosul puternic de apă, iar măsura reducerii este ușor de aflat din aceste formule, deoarece = fracțiuni din bătăi. cântărește sx cu 2 USD. De exemplu, pentru zahăr cristalin 10%, /?c \ u003d 4,21, în timp ce soluția de zahăr va avea o greutate specifică de 1,0391, iar soluția de glucoză
1,0411, adică 0,9981 va ieși dintr-un volum. Achancel,
după cum am văzut mai sus (§ 162), el a stabilit că la inversarea unei soluții de zahăr 10% se obține un volum de 0,9975, adică chiar mai mic. Această diferență poate apărea nu numai din erorile experimentale, ci și din faptul că, în timpul inversării, apare nu numai glucoza din dreapta, ci și din stânga și, poate, o astfel de soluție are o densitate mai mare.1 În plus, se aplică concluzia noastră.

1 În timpul tipăririi, am luat cunoștință de un articol al lui Hertzfeld (Zs. Zuckerind., 37, 906, 1887) din rezumatul Ghemiker Zeitung (nr. 36, 279, 1887) despre densitățile soluțiilor de zahăr transformat (este nu se știe dacă a fost făcută o corecție pentru gol):
p= 10 152025
17,5°
-p- =1,03901 1,06018 1,03218 1,10474
(Nota de subsol continuă pe pagina următoare} 67*

la 15°, iar experimentele lui Chancel la 0°. Interesul deosebit al acestor rapoarte de soluții de substanțe zaharoase face să ne dorim ca cele mai precise definiții să fie acumulate aici.

§ 164. Există multe date fragmentare referitoare la soluţiile altor hidraţi de carbon, dar nu consider că este posibil în prezent să supun acest subiect unei consideraţii speciale şi mă voi limita să subliniez câteva observaţii.

Pentru maltoza anhidră C12H22OP, Brown și Heron (Lieb. Ann., 199, 201) și Meisel (J. pr. Ch., 25.119) au exprimat compoziția în grame q la 100 cc. cm 17,5°
la 17,5°; densitățile d sunt date la ul în aer:
q=l d = 1,00393q = 15d= 1,05827ç = 30d = 1,1155
5 01953200744351314
10 03900250965401532
La q = 40 p = 34,69%, 15° 's 40 -11524, și pentru același conținut procentual
valorile zahărului cristalin s = 11520; în consecință, în soluțiile puternice densitățile sunt aproape aceleași.

Salomon (J. pr. Ch., 28, 112, 1883) dă pentru o soluție de amidon următoarele -17,5 °
două definiții, numărând conținutul pe C6H10O5: ç=2.215, d 1 «00877 q hl q = 3'S#), d = 1,01606. În acest din urmă p —- = 3,93, pç=0,444p = 1,75n 15°
s - ^ 0" = 10152,5, cu același conținut de carbon pentru o soluție de glucoză s = 10163, pentru zahărul cristalin 10156, prin urmare, trecerea de la 1
forma C6H10O5 la forma de zahăr cristalin = + H2O este însoțită de compactare în același mod ca inversarea și trecerea de la zahăr cristalin la forma de glucoză. Evident, aceasta înseamnă că tranziția amidonului și a dextrinei la glucoză ar trebui să fie însoțită de o reducere semnificativă de 17,5°

volumul soluției. Pentru dextrină $C_6H_{10}O_5$ Salomon a dat la q = 3,714 d =
Dacă folosim numerele Marignac pentru a reduce la 15°, obținem o parabolă
15°
5-^0 = 9991,6 + 38,91r + 0,145/?2
Experiență 10395 10608 10828 11504
Parabola 10395 10608 10828 11055
Prin urmare, trebuie gândit că zahărul transformat reprezintă de fapt o densitate mai mare decât cea a glucozei.

= 1,01411, ceea ce indică o densitate aproape aceeași cu cea a soluțiilor de amidon.
Soluțiile de gumă arabică în stare comercială, nepurificată au fost investigate de W. Schmidt (Pogg. Ann., 114, 350, 1861). Compoziția este exprimată ca procent p și 15°
densitatea d este dată în vid la 15°. Deoarece densitățile soluțiilor sunt legate de apă și ds
la aceeași temperatură, arată expansiunea în exces a soluției față de expansiunea apei:
P = 3,43 4 EYu8.0111.2416.2018.94
15 d idz =10119.9 10284.210403.110590.310695.6
ds
j^l50 = 0,25 0,350,890,550,46
Dacă luăm o soluție medie p = 11,24, tos = 10394, p0 = 5,00, în timp ce conținutul de carbon pentru o soluție de glucoză este s = 10.493, zahărul cristalin este 10.469, adică din nou, o soluție dintr-o substanță de forma $S_nH_{10}O_5$ este mai ușoară decât zahărul sau glucoza, iar în guma comercială, în plus, există și var și alte impurități care ar trebui să crească densitatea. Prin urmare, guma pură ar trebui să ofere soluții și mai ușoare.
Aici voi aminti și observațiile lui Kanonnikov (Despre puterea de refracție a luminii. Kazan, 1884, p. 100) privind densitățile unor soluții apoase, deoarece unele dintre aceste definiții se referă la substanțe zaharoase:
Eritritol $C_4H_{10}O_4$ 14,25%= 1,04154
Hidrat de clor, $C_2H_3Cl_2O_2$ [1] 33,2220,9° -gr = 1,17038
» »22,6410,8° -^5- = 1,11428·
» »11,82—^5-= 1,05552
» »9,08^ = 1,04018
» »3,92= 1,01522
[1] La momentul tipăririi acestui capitol, definițiile lui Perkin (J. Gh. Soc., 808, 1887) pentru hidratul de cloral, dar punctele ridicate sunt atât de importante încât îmi propun să le analizez separat și, dacă timpul ne permite, să le verific.

§ 165. Dintre acizii organici pentru formic, pe lângă datele fragmentare (§ 143), există definiții sistematice, dar nu suficient de extinse pentru a le analiza:
1) Duclos (§ 158), care a exprimat compoziția în termeni de volum cenți v și nu avea acid anhidru la îndemână:

v = 6,7 Â de la 13.526.540.053.0
1 e d 150 _ 1.019 1.0381.0711.1051.130
și 2) Traube (§ 158):
p= 10 3050100% GH2O2
20° s-^ = 1,0168 1,07001,11591,2190
Un corp extins de date este cunoscut pentru acidul acetic. Prima informaţie a fost dată de Mohr (Lieb. Ann., 31, 284, 1839), care a arătat că în jur de 80°/o soluţii ating cea mai mare densitate; aceasta este de o importanță fundamentală pentru istoria soluțiilor. Densitate,
15°
și referiți-vă la:
p= 10 2030405060708090100%
d = 1.015 1.0271.0401.0511.0061.0671.0701.07351.0730 1.0635
Definițiile cele mai extinse, detaliate și sistematice sunt date de Oudemans într-o lucrare specială1, pe care nu o cunosc în original și ale cărei concluzii le împrumut din Jahresbericht 1866, p. 302. Oud. greutățile sunt date în raport cu apa la cea mai mare densitate și probabil corectate pentru greutatea în aer. Dar dacă nu se face acest lucru, atunci eroarea de aici nu poate fi mai mare de 0,0001, deoarece cele mai mari bătăi. greutate nu mai mare!.09. Din moment ce abstractul dă bătăi. greutate la 0,15 și ds
40°, apoi citez $0 - sJÕ și $15 - $40 și ies la 15°,1 2 la
1 AG Oudemans, Das spezifische Gewicht der Essigsäure und ihre Ge-mi'sche mit Wasser. Bonn, 1866.
'25 (s0 - s15) + 9 (s15 - s40)
2 Această valoare = ----------000----------, dacă permitem 4-
-\-Dt + Et-.

a fost ușor să utilizați aceste definiții de date la 15 °:
a aduce pe alţii
P 15° 3 4oSO — S15S1S — S4015° — 15 dtP15' S ~4°~Deci — S15S15 S40
5 100672183—2,15510653122213-8,3
10 101423498—2,96010685128221— 8,6
15 1021448IZ—3,76510712133230— 9,0
20 1028459129—4,47010733138238— 9,3
25 1035070143—5,17510746142245— 9,6
30 1041281157-5.78010748149251-10.0
35 1047090170—6,38510739153258—10,2
40 1052399183—6,99010713158266-10,6
45 10571108194—7.49510660 Kristalli-272-10.9
50 10615115205—7,910010553zatsia280—11,2
În expansiune, ca și în densitățile în sine, sunt semne ale unei modificări corecte; in ud. greutatea are un „punct singular” cel mai-„
ds
gâtul densității, a, b ^, se observă o creștere treptată și, în general, se remarcă armonie în rezultate, indicând minuțiozitatea studiului. Acidul de pornire s-a topit la 16,45°, adică a fost foarte pur, conform lui Rüdorf (16,7).
Zbor (Wied. Ann., 10, 291, 1880), investigând capacitatea termică și sp. greutatea soluțiilor de acid acetic, a constatat că raportul dintre capacitatea termică observată și cea calculată reprezintă puncte speciale: 1) aproximativ 77%, sau C2H4O2 - ^H2O, maxim (1,034), 2) aproximativ C2H4O2 ψ 2H2O - minim relativ (1.016), 3) lângă C2H4O23H2O - al doilea maxim (1.040), începând de la care schimbarea are loc

aproape rectiliniu. La compresie, Reis a observat o asemănare generală cu valoarea raportului de mai sus a capacităților termice, deși există un singur maxim de aproximativ 70%. Posibilitatea unei erori destul de mari în determinarea capacităților termice este recunoscută de autor însuși. Reis numere pentru bătăi se dau greutăți pentru 20 și 40°, raportate la apă la 4°. Vă prezentăm doar

date pentru 200,1 a conform datelor pentru 40°
ne așteptăm
in medie
care ar trebui să fie raportat la 30°:

P	20° 5 ~4°”300 £P20° 3 4°4r300P20° s 4°3° 4r
100	10471-11.267.010655-9.347.010536-7.9
93,2	604—11.264.5645—9.238.0452—7,3
87.8	647—10.762.0634—8.928.1323-5.0
85.0	654-10.459.0618-8.719.3245-5.2
82.0	664—10.256.0600—8.510.8166-5.7
76.6	677-9.853.0577-8.15.4059-3.6
70.3	666-9.650.0555-7.92.720-3.2

Din împrejurarea că valorile lui ds s-au schimbat greșit înțeles (mai ales aproximativ 10%), ar trebui să concluzioneze că în definițiile bătăilor. Au existat erori semnificative în ponderi. Și din faptul că nu sunt date sutimi de procente, iar în majoritatea și zecimi de procente există zerouri, ar trebui să se concluzioneze că compoziția soluțiilor a fost determinată doar atât de aproximativ cât a fost suficient pentru capacitățile termice și, prin urmare, Numerele Reiss trebuie luate cu prudență. Din aceasta obținem, folosind
15°
acestea prin interpolare și date reglementate
Udemans pentru extindere
UD s la 40:

P	3p3P3P3P<1
10	101733010395501060070107129010683
20	27740506g-6066780721100527

Oud. Greutatea zborului cu excepția 10 %.toate sub Oudemance și
modificările lor nu sunt foarte armonioase, în plus, densitatea acidului acetic în sine este probabil mai mică decât cea reală,1 2 și, prin urmare, cu mult

1 Reiss nu scrie la ce apă este repartizat oudul lui. greutate, dar întrucât pentru apa însăși la 20° este dată o densitate de 9982, trebuie să presupunem că la 4° se presupune apă = 1.
20°
2 Tabellenul lui Landolt (p. 127) dă 2θo 1.051 - 1.052, conform lui Landolt,
20° 20°15°
prin urmare, media = 10515 și, prin urmare, -^- = 10497, ÿô~= 10553.

În calculele noastre, consider că este posibil să acordăm datelor Reis o pondere de 6 ori mai mică decât datele Udfmans.
Datele lui Duclos (§ 158) Eu nu analizez deloc, pentru că el 15°

dă pentru acidul acetic în sine d - \u003d 10635, care corespunde la 15 °
s ^-=10626 și bate. greutatea netă este, fără îndoială, mai mică decât aceasta (10553 la 15°
prin urmare, pentru procentul de volum de Duclos, era deja acid apos. Nu este nevoie să se țină seama de astfel de date atunci când, pe lângă definițiile detaliate ale lui Oudemans, există și definițiile lui Kohlrausch (Pogg. Ann., 159, 245, 1876) și Traube (§ 158), care, deși au fost obținute în studiul altor proprietăți ale acidului acetic (conductivitate galvanică și frecare internă), dar produse, judecând după descriere, cu cea mai mare grijă. Kohlrausch a definit:
p= 5.00 10.0420.0029.9339.9747.80-61.476.499.7
1° "-jõ-= 1.0059 1.01341.02611.03931.04971.05741.06541.0694I^ÏO-
r= 17,3° 17,6°17,0°17,7°17,8°19,0°18,8°17,9°19,0°
Aducând aceste date la -τθ și interpolând, obținem:
p = 5 102030406075100%
15° *43-= 10064 10141102701Q4101051610674107201O515
Traube a gasit:
p= 10 305070778099,6
20° s~^ = 1,0125 1,03791,05761,06891,07041,07051,0535
De aici, folosind datele lui Oudemans, bate. greutate 5 la:
10% 1014150%1061680%10754
30 40870736100580
La datele acestor doi observatori le-am dat, din cauza rarităţii comparative a definiţiilor şi

caracteristici, împotriva lui Oudemans de trei ori mai puțină greutate. Dar pentru uniformitatea producției medii, a fost necesar să se completeze golurile din definițiile lui Kohlrausch și Traube, ceea ce se face astfel: o comparație cu Oudemans arată, de exemplu, că pentru 10% Traube are ud. greutatea este mai mică cu 1, pentru 30% - cu 4, și de aceea la 20 °/o am considerat că numărul Traube va fi = numărul Oudemans - 2,5 = 10281,5. Așa se obține concluzia medie atașată, în care trebuie bănuită
1 H 15°
eroarea medie nu este mai mică de + o. Oud. greutăți și consultați -^ :
R Average Parabola de dpP Average Parabola ds "dp"
10 1014410144+ 14,5601068110683+ 5,3
20 1028010282+ 13,1701072810726+ 3,2
30 1040910407+ 11,8801074110752+ 1,7
40 1052010518+ 10,4901070710713- 9,7
50 1061210615+ 9,11001054910559—21,1
0 până la 50% cu siguranță
O parabolă este suficientă:
în limitele acurateții definițiilor,
s \u003d 9992 ψ 15,86r - 0,0680 / A
C2H4O2 (I)
Această parabolă pentru 60% dă 10.699, adică mult mai mult decât ceea ce dă media, sau mai mult decât toți observatorii individuali și, judecând după datele lui Oudemans, se poate crede că limita de aplicabilitate nici măcar nu ajunge la 55% și prin urmare, se ia la C2H4O23H2O = = 52,63%, când s = 10638. Testând datele după 55%, conform metodelor descrise în capitolele III și IV, a fost ușor de constatat că de la -|-3H2O, cel puțin până la C2H4O2H2O, este suficientă o parabolă

și constanta ei este egală cu sp. greutatea apei, adică 9992. Prin urmare, pentru această parabolă, rămâne de determinat un singur coeficient, deoarece celălalt a fost determinat de punctul de intersecție cu parabola I. Astfel, s-a obținut parabola:
$ = 9992 ψ I7,75r - 0,104r2.
$C_2H_4O_2$ (II)

Deși pentru 80% această parabolă dă (10 746) un număr apropiat de medie, dar întrucât hidratului $C_2H_4O_2H_2O$ = 76,92% îi corespunde, după toate probabilitățile, cea mai mare compresie (dacă nu cea mai mare densitate), cea mai mare vâscozitate (Traube 70% 147,6, 77% 153,0, 80% 152,8 la 20 °) și respectarea limitei C_2H_6 (acest hidrat = C_2H_6, în care 3 hidrogeni sunt înlocuiți cu trei hidroxili = alcoolO2), apoi I, deși nu există date mai precise în acest sens zona, a decis să accepte fața parabolei (II) compusul numit pentru care, conform parabolei (II), 5 = 10 742. Apoi din acest dat și 5 pentru 90 și 100%, a treia parabolă 5 = 6999 92 se obţine .bp - 0,57p2. Cu toate acestea, există puțină încredere în ceea ce privește pragul
această parabolă, și în coeficienții ei, deoarece datele de peste 80% sunt foarte inconsecvente. Este suficient să subliniem că pentru 90% la 5 ^- = 10713 după Oudemans, 10638 după Reiss, 10721 după Mohr. Cu o asemenea eterogenitate, este imposibil, fără noi cercetări, să stabilim concepte exacte despre schimbarea bătăilor. greutate. Cu toate acestea, fără îndoială, de pe vremea lui More, că în regiunea de 80-100% sp. greutatea scade pe măsură ce crește conținutul de acid acetic și, prin urmare, aici derivatul este negativ și modificările lui sunt rapide. Luând pentru acidul acetic în sine, precum și pentru soluțiile care conțin 80, 85, 90 și 95%, numerele Oudemans, obținem o parabolă:
«^ = 6965 + 92,94?-0,57?2, $C_2H_4O_2$ (III) ceea ce mi se pare cel mai probabil. Conform acestei parabole, cea mai mare densitate la 15° corespunde cu 81,5%.
Dar dacă în această regiune (III) nu există nicio certitudine, atunci este destul de mare în regiunea (I), și deoarece acidul acetic este, ca și substanțele zaharoase, un hidrat de carbon, atunci pentru paralelism am calculat, ca și pentru glucoză și zahăr, o parabolă corespunzătoare procentului de carbon luat sub formă de acid acetic. Conține, ca și glucoza, 0,4 atomi de carbon și, prin urmare, prima sa parabolă ia forma
s = 9992 + 39,6?s - 0,425?*,

dacă prin pG înțelegem, ca mai înainte, procentul de carbon sub formă de hidrat de carbon dizolvat. Comparând cu parabolele glucozei și zaharozei, vedem aici o scădere puternică a ambilor coeficienți parabolici, până la punctul în care B a devenit negativ. Dacă se acumulează o serie de date pentru soluții de alți hidrați de carbon, de exemplu, pentru acidul lactic1, atunci poate că va fi posibil să prindem aici o legătură între complicația atomilor de carbon și valorile coeficienților parabolici care determină densitatea solutiilor.
În legătură cu soluțiile de acid acetic, trebuie remarcat faptul că pro-ds

derivata este în scădere tot timpul (de la 0 la 100%), reprezintă o pantă în continuă creștere, așa cum se poate vedea din mărimea coeficienților B la pl 2. Deci, în parabola (I) \u003d - 0,068 , în (II) \u003d - 0,104, în (III) = -0,57. Aici, prin urmare, nu există un astfel de „punct singular”, ca în alcooli sau soluții de HNO_3, H_2SO_4, ds
în care atinge cea mai mare valoare și, prin urmare, este probabil ca soluțiile de acid acetic să înceapă să se schimbe într-un mod special la răcire și este probabil ca compozițiile
$H_2SO_4$4-$2H_2O$, $HNO_3$4-$5H_2O$, care corespund celei mai mari valori ~^r, vor acţiona într-un mod particular şi identic. În acest sens, ar trebui să ne așteptăm ca soluțiile de acid acetic să prezinte o asemănare cu soluțiile de NaHO și NH4G1, pentru care derivatul, tot plecând de la apă, scade tot timpul -ds
vaet. Cu toate acestea, discontinuități, necunoscute pentru NaHO și NH4G1, ds
exista aici. Astfel, la fața parabolelor (I) și (II), ^ = -8,7 conform (I) și = -6,8 conform (II); dimensiunea acestui decalaj = 1,9, totuși, nu depășește dimensiunea erorilor posibile în experiment, astfel încât și aici (§ 86), poate, există doar pauze. Și am fost chiar înclinat să recunosc doar două parabole pentru soluțiile de acid acetic, dar considerentele bazate pe studiul altor proprietăți m-au forțat să accept trei parabole2, deși exactitatea (II) și (III) nu este sigură.

1 Pentru acidul lactic, cunosc o singură definiție a lui Ostwald, dată în § 143.

2 Date termochimice ale lui Thomsen (Thermochemische Untersuchungen,
bd. III, p. 78), dacă sunt calculate în același mod ca și în § 60 pentru
H_2SO_4, arătați că cea mai mare absorbție de căldură la 100 de părți din soluția existentă corespunde formării de $C_2H_4O_2$-|-H_2O, deoarece atunci

20°
§ 166. Pentru acidul propionic, Traube (§ 158) a dat la -£0 ": 10% 1,0075, 30% 1,0214, 50% 1,0267, 100% 0,9956. Aceste bătăi greutatea este mai mică decât la acidul acetic, dar aici, ca și acolo, evident, există o soluție de cea mai mare densitate, de altfel, formată dintr-un corp mai ușor decât apa.

Uleiul normal (1. s.) reprezintă, după Traube, același fenomen și, în plus, soluția cu cea mai mare densitate conține me-20°
• mai puţin de 50%, după cum se vede din faptul că la 10% s = 1,0036, la 30% 1,0047, la 50% 1,0008, 100% 0,9642. Prin urmare, soluțiile slabe de acizi grași, pornind de la acidul formic, sunt parabole, asemănătoare ca aspect (B este negativ) și cu coeficientul A în scădere pe măsură ce crește cantitatea de carbon din particule, cel puțin până la acidul valeric.
20°
Pentru izo-ulei Traube dă: 5% 1,0006, 10% 1,0035, 15% 1,0039, 20% 1,0037, 100% 0,9519.

Pentru izo-valeric (aka): 2% 0,9987, 4% 0,9991; 100% 0,9318.

Sunt cunoscute date fragmentare similare pentru mulți acizi organici solubili în apă, dar consider că este util să acordăm atenție doar la următoarele:

Acid oxalic: 1) Franz (§ 127) pentru o soluție care conține 5% Cree-
17,5°
acid chitalic C1 2H2O42H2O la s = 1,0160, pentru 10% 1,0271; 2) Gerlach (Die Chemische Industrie, 244, 1886) pentru același cristalizat 17,5°
acizi la yy-gõ ; 2θ/θ 1,007, 4θ/0 1,014, 6% 1,021, 8% 1,028, 10% 1,035
unsprezece
q = -195e și adăugarea de H2O = -188e, adăugarea de 1 H2O = -190e, 2H2O = -162e. Modificarea capacității termice a soluțiilor de acid acetic nu poate fi considerată suficient de precis stabilită pentru a ne permite să ne oprim aici mai detaliat asupra relațiilor care există între căldura de formare a soluțiilor și modificarea densității acestora, așa cum sa făcut mai sus pentru acid sulfuric. Cu toate acestea, consider că merită să acordăm atenție faptului că Vertelot (Mécanique chimique, I, p. 520), studiind datele termice ale soluțiilor
acid azotic, s-a ajuns la necesitatea recunoașterii hidraților HNO3-|-2H2O și + 5 sau 6H2O, iar studiul densităților necesită admiterea precisă a hidraților.
HNO34-2H2O şi + 5H2O (§ 104). Prin urmare, cred că studiul soluțiilor va beneficia foarte mult atunci când multe proprietăți sunt studiate în același timp în legătură cu informațiile culese dintr-un studiu precis al modificărilor sp. greutate, ca o proprietate care se măsoară mai ușor și mai precis decât toate celelalte.

17,5°
(după Franz șo = 1,0284) și 12% 1,042, adică d = 1 ψ 0,0035p'; 3) Kohlrausch
16,8° 19,5°
(Pogg. Ann., 159, 244, 1876): 3,57% C2H2Q4 At = 1,0162,3,59%
19,2°
= 1,0159, 7,14% = 1,0330; 4) Kanonnikov (Despre lumina refractivă
. 21,1°
Sobnosti, 1884, p. 100): 7,41% la -gr 1,02296.
Acid tartric G4H6O6: 1) Gerlach (Spezifische Gewichte der gebrãuchlich-sten Salzlõsungen, 1859, p. 24 și 110):
p=10 20304050%
d||^=1,04692 1,0963 1,15047 1,20785 1,26962
O parabolă este suficientă: d = 10000 + 44,59r + 0,186r2. Pentru extinderea volumelor de soluție de 25%: 0° = 10.000, 15° = 10.055, 30° = 10.122, 100° = = 10.566; Soluție 50%: 15° = 10076, 30° = 10165, 100° = 10647.
2) Schiff (§ 22):
p= 33.00 22.0014.6611.007.333.67
15°
¿jgõ = 1,16541 1,10621,06901,05111,03371,0167
3) Kohlrausch (1. p.):
p= 4,95 9,8719,8529,8239,7249,53
„°
sp =1,0221 1,04471,09401,14751,20391,2624
r= 15,0° 18,5°19,2°18,0°19,0°20,7°
Acid citric în cristale C6H8O7H2O: 1) Gerlach (1. p.):
p'= 102030405060%
15°
d jgõ = 1,03916 1,08052 1,12439 1,17093 1,22041 2,27382

Expansiunea soluției 25%: 0° = 10000, 15° = 10051, 30° = 10115, 100° =
= 10553; Soluție 50%: 15° = 10079, 30° = 10164, 100° = 10649.
2) Schiff (1. p.):
p'= 3624161284
12°
¿Í2¿ = 1,1540 1,0979 1,0634 1,0470 1,0306 1,0150
1 După Gerlach urmează 1.1674.

19,2°
Acid chinic C7H12Oв, Kanonnikov (1. s.): 17,95% = 1,06986,
21,5°
9-98% 40 \u003d 1,03592. Același cercetător oferă soluții a trei izo-
23,8° 24,6°
Merov C5H6O4: acid itaconic 4,18% = 1,00985, 2,62% =
27,7°
= 1,00563, acid citraconic: 7,07% = 1,01631 și acid mesaconic
28,4°
3,69%-£õ- = 1,00717.
§167. Pentru soluțiile de substanțe organice azotate, pe lângă câteva definiții fragmentare1, cunosc doar definițiile lui W. Schmidt (Pogg. Ann., 114, 350, 1861) pentru soluții, uree și proteine ale ouălor de găină:
/
% uree 2,82 4,9476,545
15° ¿“150- = 1,00791 1,013901,01843
ds *5° = -1,84 -1,98 -2,14
Pentru soluțiile sale, Schmidt a derivat următoarea formulă parabolică:
= 3,579620^ - 0,01599113Ç2,
unde Q = 100 (d-1). Aceste soluții (presupunând greutatea specifică a apei = = 10000) sunt exprimate printr-o parabolă
s ç = 9992 4-27,84/>4-0,05r2.
Dacă ar exista definiții similare pentru soluțiile de carbonat de amoniu și săruri de cianoamoniu, s-ar putea
1 ȚaK, de exemplu, de Kanonnikov
1884) găsim: 1) acetamidă G2H5NO
hidrogen etilamină C2H8NC1 11,26%
(O ^ putere de refracție a luminii, 25,2°
34,00% = 1,01807 și 2) clorură.
24,2°
—^0“= 1,01585.

în acest exemplu clasic, vezi efectul izomerizării și co-
ținând apă pe densitatea soluțiilor.
% proteine 1.212.284.226.14
J 15° d 15° = 1,004031,007691,014211,02101
ds -dTí5°- = -1,62—1,69—1,74—1,79
Proteina a fost luată din ouă de găină (7,7%), agitată cu apă și filtrată, iar conținutul a fost determinat prin uscare. Din aceasta, Schmidt a dedus că densitățile:
, 15°
d - 1.0051.0101.0151.0201.025
% proteină p= 1,498 2,9744,4295,8617,272
Dacă datele Schmidt 15° conduc la , atunci

S ^ \u003d 9992 + 33,37r + 0,111 / A
Deoarece soluțiile de substanțe proteice joacă un rol important în organisme, acestea sunt coloizi cu proprietățile cele mai tipice și, deoarece acum este posibil să avem soluții ale multor dintre ele în stare pură, va exista un interes considerabil în studiul acestor soluții. , nu numai în beneficiul cercetărilor fiziologice de laborator (pentru că va fi posibilă determinarea cantității de proteine în funcție de greutatea specifică), ci și pentru a înțelege proprietățile acestor corpuri deosebite.
În acest sens, un student al Universității din Sankt Petersburg, S. P. Vukolov, a făcut mai multe determinări preliminare în laboratorul meu cu proteine purificate după metoda lui V. P. Mikhailov (ZhRFKhO, 175, 1884). Soluția de proteină pură preparată și condensată sub clopot s-a dovedit a conține 12,259% proteină prin analiză (uscare la greutate constantă). Din aceasta, prin amestecarea cu o anumită greutate de apă, s-a obținut o altă soluție. Densitatea este determinată doar la 0° în raport cu apa la 0°.

Trebuia să dilueze și mai mult soluția, să se repete determinările cu proteine proaspăt preparate și la diferite temperaturi, dar alte activități nu i-au permis domnului Vukolov să termine această lucrare. Cu toate acestea, consider util să raportez rezultatele obținute:
% proteine 12.2597.704
0°
Densitate-la- 1.036331.02233
Aceste determinări dau greutăți sp # apropiate de numerele Schmidt de mai sus, dar soluțiile de albumină pură au, așa cum era de așteptat, un sp mai mic. greutate.
octombrie 1887. Sankt Petersburg [62].

ARTICOLE ȘI EXTRASE DIN LUCRĂRI

GRAVITATEA SPECIFICĂ A SOLUȚILOR DE ACID SULFURIC
După ce am studiat literatura vastă adunată pentru munca mea care se publică acum „On the Dependence of the Specific Gravity of Solutions on Their Temperature and Composition”,1 am comparat rezultate deosebit de sigure, care au stat la baza studiilor ulterioare. Toate ud. greutățile sunt date în gol și 0° față de apa la 4°. Compozițiile sunt exprimate prin formulele H_2SO_4-j-tpH_2O. Procent referitor la H_2SO_4 și calculat presupunând S = 32, 0 = 16. Sp. greutatea apei la 4° se presupune a fi de 10 000. Erori în b.p. probabil să nu depășească în greutate pentru soluțiile slabe (/n>13), pentru H_2SO_4 și $H_2SO_4H_2O$ valoarea + 2, pe care Marignac o acceptă pentru observațiile sale (Arch. des Sci. ph. et nat., Genève, Dec., 1870) . În ceea ce privește soluțiile care conțin m = 1 până la 7n = $13H_2O$, ar trebui să ne așteptăm la o eroare de cel puțin + 5 pentru ele; probabil ajunge la + 15 în unele cazuri și chiar mai mult, dacă folosim numere Beano, ceea ce este limitat
vaetsya doar miimi pentru bătăi. greutate.
Pornind de la ideea de soluții, pe care am expus-o parțial în „Berichte der Deutschen cbemischen Gesellschaft” (379, 1886), am calculat din

aceste date, verificându-le cu toate celelalte date disponibile în literatură, valorile derivat ds
-, adică o creștere a bătăilor. greutate odată cu creșterea procentului
1 Zece coli au fost deja tipărite și sper să public în curând primul capitol în numere separate.

m	P	8f-	
co	0H2OS0° = 9998,7		Medie Calculată
400	1.3410100 M.10 098 0s.		10 09910 098.8
200	2.6510 192 M.10191 Os.		1019210 192.4
100	5.1610 371 K.10 372 M.10374 0s.10 37210 371.3		
50	9.8210716K.10716 M.10717 0s.10 71610 717.1		
25	17,88I 334 K.I 337 M.I		33611 336,1
12,5	30,3412 345 K.12 345 M.		12 34512 345,0
10	35.2512763 K.12758M.	12 76012 759,7	
5	52.1314 303 K.14 316 B.14299 M.14 30614 307.5		
100 ao	62.0215 370 C.15 370 B.		15 37015 369.1
100 40	68.5316 103 K.16100 B.		1610216 110.3
2	73.1316 660 C.16 650 B.		16 65516 654.5
100 70	79.2217 384 C.17 380 B.		17 38217 389.2
100 90	83Í0517 803 C.17 800 B.		17 80217 799,7
1	84.4817 945 K.17 940 B.17 944 Md.17 94317 943		
+0.5	91.2918 433 R.18 435 W.18 436 L.18 43518 435		
0	10018 529 M. .18 528 Md.		18 52818 528
-Q.2	103.81119 075 Winkler (SO34H2SO4)		19 07519 075
-0,4	107,9319 793 Winkler (2SO33H2SO<)		19 79319 793

(B. - Bino, K. - Kremere, L. - Lungei Nef, M. - Marignac, Md. - Mendeleev. Os. - Ostwald, Sh. - Shertel).

ținând monohidratul. Dependența modificării acestui derivat de compoziție face obiectul acestui articol. Cunoașterea acestui derivat este la fel de evidentă și importantă ca și pentru practică, adică pentru determinarea compoziției prin bătăi. greutate, iar pentru teoria soluțiilor, că nu consider necesar să mai vorbim despre asta. Vreau doar să vă informez că în lucrarea mea mai sus menționată (începând cu capitolul III) această întrebare va fi examinată în detaliu.

1 T. ɵ. 100 de părți din acest acid fumos dau 103,81 părți de H_2SO_4.

van în principal pentru că, din câte știu eu, nimeni nu a făcut-o încă.1

Derivatul este dovedit că soluțiile de acid sulfuric sunt rectilinii cu o modificare a conținutului de p monohidrat, dar pe tot parcursul acestuia este exprimat nu printr-o linie dreaptă, ci prin mai multe linii drepte, intervalele dintre care corespund anumitor: hidrati, așa cum se arată în diagrama atașată,
unde procentele p ale monohidratului sunt reprezentate grafic pe abscisă, iar pe ordi-
ds dp*
nate'—derivate

Întrucât poziția pe care am exprimat-o se dovedește a fi oarecum neașteptat și simplu, ceea ce, poate, este de hotărâre

Valoare pentru problema chimiei soluțiilor, consider că este absolut necesar nu numai să prezint în tabelul următor calculul bătăilor. greutate, dar și să analizeze în detaliu unele detalii.
Dacă de la pr la ds p2 derivata se exprimă printr-o dreaptă atunci pentru aceasta zona ud. greutatea este exprimată, ca integrală, printr-o curbă de ordinul doi:
5 \u003d C + Ap-} -Bp2,
1 Datorită acestei comunicări, am dreptul să amân oarecum prelucrarea ulterioară a studiului „Despre dependența derivatului de compoziția soluțiilor”.

unde C este constanta integrării. Dacă derivata este într-adevăr exprimată printr-o funcție liniară, atunci constanta C are ds valoarea reală. Prin urmare, rectitudinea - în această zonă ar trebui să corespundă unei formule de ordinul doi pentru dependența lui s de p. Ca exemplu, voi alege din observațiile de mai sus ale Marignac regiunea soluțiilor care conțin de la 5 la 35°/0 acid sulfuric.
Oud. ponderile din acest interval de soluții, bazate pe totalitatea datelor disponibile, sunt exprimate printr-o curbă de ordinul doi
/ 0°\
(referitor la:
s = 9998,7+71,16^ + 0 2035p2. (II)
t = 100 50251510
Marignac 10372.1 10716.311337 012038.112757.5
Formula II 10371.3 10717.111336,112038.012759.7
p= 516 9.8217.8826.6335.25
Bătăile calculate ponderile aici, ca și în toate celelalte regiuni, coincid cu valorile observate în limitele erorilor de observație. Prin urmare, în acest domeniu
g \u003d 71,16 + 0,407 ruble.
La alte temperaturi, dependența parabolică este aplicabilă și acestei regiuni, desigur, cu o modificare a constantelor, dar această modificare este de așa natură încât C este egal cu sp. greutatea apei, precum și la 0 °, unde 9998,7 b.p. greutatea apei la 0°/4°. De exemplu, la 30°
s = 9957,7 + 62,669r + 0,2971/?2.
Pentru cele cinci concentrații date, observațiile lui Marignac dau bătăi. greutăți la 30° și coincid cu cele calculate prin formula:
pg = 10050251510
Observatii Marignac 10289.110601.611173.211836.412537.5
Calculat 10289.010601.811173.211837.212535.8
Diferența +0,1-0,20-0,8+1,7

Voi da un alt exemplu din regiunea celor mai puternice soluții de acid sulfuric, și anume de la m = i la mn = 0, adică de la H_2SO_4 monohidrat la H_4SO_5 bihidrat. Deși există puține definiții de încredere în acest domeniu, în ultimii ani, datorită lucrărilor lui Kohlrausch, Schertel și Lunge, s-a stabilit fără îndoială că densitatea maximă se situează aproximativ în jurul a 97% și că aceeași sp. greutate. Aceste caracteristici sunt exprimate în întregime printr-o curbă de ordinul doi (pentru:
s = 18528 + 20,445 (100 - p) - 3,746 (100 - p)2, (V)

care dă un maxim la 97,27% și \$=18.556, ceea ce coincide cu observațiile lui Shertel și Lunge, dacă sunt luate ca b.p. greutatea monohidratului este de 18.520, după cum reiese din observațiile lui Marignac și ale mele. Formula (V) este confirmată de observațiile lui Lunge, din care, de exemplu, rezultă că sp. greutatea la 96% se referă la bătăi. greutatea H_2SO_4 ca 1,0012:1, după cum poate fi calculată din formula care dă \$=18.550.

Aplicabilitatea curbei (V) este limitată, pe de o parte, de $H_2SO_4H_2O$ bihidrat (p = 84,48); acest lucru este clar din faptul că pentru 80% formula dă \$ = 17438,5, în timp ce, conform definiției lui Kremers, a găsit 17497, Binot 17477, Kolb 17466. Pe de altă parte, aplicabilitatea krieg (V) este limitată la H_2SO_4 sau 100%, deoarece se știe din definițiile lui Winkler, Kohlrush, Gerlach și alții că acidul sulfuric fumant are o densitate mai mare decât monohidratul, formula (V) dă o densitate mai mică, de exemplu la 102% 18472 în loc de 18802. În același mod, limitele fiecărui individ s-au strâmb. În ceea ce privește discontinuitățile în derivat, prezența lor este deosebit de clară pentru H_2SO_4 monohidrat. Curba (V) arată că în regiunea de la m=i până la mp=O

^ = 728,755 - 7,492?,

și deci pentru monohidrat, unde p = 100, derivatul este -20,4.

Mai departe de la H_2SO_4 la acid sulfuric fumant urmează:

s = 18 528 +129 (p — 100) ψ 3,9 (p — 100)2, (VI)

şi deci în acest domeniu

^ = 129 + 7,8 (p- 100),

de unde la p = 100 derivatul este egal cu 129. În același timp, la H_2SO_4, pe partea acidului apos, derivatul este negativ și = -20 iar pe partea acidului fumant, pozitiv: = 129, adică.

există un salt sau o discontinuitate notabilă aici.

Pentru toate celelalte limite de aplicabilitate ale acestor curbe, salturile sau discontinuitățile în derivată au o valoare numerică mult mai mică decât pentru monohidrat și, cu toate acestea, nu pot fi contestate, de exemplu, curba (III) (¿7 = 9998,7, A = 61,908, B = 0,3980), care dă în mod satisfăcător bătăi. greutate la toate concentrațiile de la m = \$ la m = 2 și, totuși, nu este aplicabilă la m = 10 sau în general la m>6, deoarece la (p = 47,57) derivata = 99,77. Conform curbei (II), a cărei aplicabilitate este limitată la m = 6, derivata la această concentrație = 90,52. Aici saltul derivat nu este mai mare de 9,5, în timp ce la H_2SO_4=149.

După ce s-a dovedit prezenţa discontinuităţilor

» ds ¿

derivat, a fost necesar să se stabilească numărul de pauze și a acestora locuri.

Primul și cel mai mare decalaj, așa cum s-a indicat mai sus, corespunde fără îndoială monohidratului, adică formei compusului, care trebuie considerată ca fiind determinată, fără îndoială, de întregul set de date pur chimice. Cu toate acestea, conform multor alte relații fizice și mecanice, este clar că monohidratul este determinat, de exemplu, de conductivitatea electrică (Kohlrausch), de coeficientul de dilatare termică, de capacitatea de a cristaliza și de multe alte proprietăți, pe care în acest articolul nu se poate opri.

ds
A doua discontinuitate -^-, care este atât de mică încât aproape că poate fi recunoscută ca o simplă inflexiune, corespunde fără îndoială dihidratului $H_2SO_4H_2O$, care din punct de vedere chimic este al doilea dintre posibilii hidrați1 și stă la baza multor monohidrați de foarte săruri stabile RSO_4H_2O și astfel are o semnificație chimică bine definită și evidentă. Totodată, cristalizează foarte ușor și dă cristale excelente, iar din punct de vedere fizico-mecanic se caracterizează, de exemplu, printr-un modul de dilatare ridicat, un minim relativ de conductivitate electrică etc.
A treia discontinuitate în planeitatea și derivata diferențială este mult mai mare decât cea anterioară și corespunde trihidratului S(OH)e. Din punct de vedere chimic, este cel mai mare hidrat normal în același sens în care $C_2(OH)_6$ este cel mai mare hidrat corespunzător etanului C_2H_6 și reprezentând acidul oxalic cristalin $C_2H_2O_42H_2O$. Deși trihidratul S(OH)e=H_2SO_4-|-$2H_2O$ în sine nu este cunoscut ca fiind formator de cristalin, este caracteristic prin aceea că corespunde sărurilor precum gipsul ($CaSO_42H_2O$). Diferă la toate temperaturile de la 0 la 100 ° prin cea mai mare compresie atunci când se calculează la 100 de volume de soluție care apare, apoi prin cea mai mare cantitate de căldură dezvoltată la 100 de volume de soluție (Ber., 400, 1886), cea mai mare creștere în temperatură, care se poate realiza prin amestecarea H_2SO_4 cu apă și, în final, prin formarea în timpul electrolizei (Bourgoin în Fremu. Encyclopédie chimique, vol. II, p. 193), astfel încât independența chimică a trihidratului nu poate fi pusă la îndoială. De asemenea, diff-ds
coeficientul diferențial atinge cel mai mare absolut

1 Monohidrat este SO_3, în care un oxigen este înlocuit cu doi hidroxili: SO_2 (OH) 2, în bihidrat această substituție se repetă: SO (OH) 4, în trihidrat se completează: S (OH) 6 \u003d SO_3 4-$3H_2O$.

în virtutea poziţiei sale decât toate cele precedente, întrucât
ds
-γ- LA AXE dp
ÎNȚELEG
foarte puține schimbări înainte și după
din semn şi din faptul că al doilea
valoare pentru toate solutiile de la H1 2 *O la H_2SO_4, iar la H_2SO_4 atinge un minim.
ds
A patra discontinuitate a derivatei, deși mărimea ei nu este mai mică decât cea anterioară, este mai puțin stabilită, panta dreptei de inflexiune, ca
derivată înainte de pauză = -|-0,3982, iar după aceasta = C-0,2035. Prin urmare, este posibil ca un studiu suplimentar al problemei să conducă la o schimbare a poziției rupturii.1 În conformitate cu observațiile disponibile, locația cea mai probabilă a rupturii corespunde compoziției $H_2SO_46H_2O$, care se găsește cel mai adesea în sub formă de săruri de tip MSO_46H_2O. Îi corespunde conținutului de 47,57% și bate. greutate^-1,3844,2
a cincea

discontinuitatea este cea mai apropiată de apă și, fără îndoială, din moment ce apa, adică cele mai slabe soluții la p, conform tuturor cunoscute (bine coincide între ele).
exista,
crescând
cu un prieten) sunt mai puține observații, iar la un conținut de 5% și peste, ds
după cum arată curba (II), derivata crește în paralel cu creșterea lui p. Nu există nicio îndoială că o schimbare de direcție produce ds
nei apare între ti = 200 și tn = 100, deci presupun că ruptura corespunde cu tn = 150 sau p = 3,50°/(
pe viitor, când voi fi suficient de liber, pentru a determina cât mai exact locul rupturii. În general, am crezut de mult timp că soluțiile slabe sunt cele mai interesante și le-am asemănat pe acestea din urmă cu o stare dispersată pe un spațiu mare sau o stare deconectată a materiei în napàx. minunat
si speranta
1 Același lucru se poate spune despre următoarea, a cincea pauză.
2 Este sigur să spunem că decalajul luat în considerare nu este corespunde mn = 5, deoarece curba (II) pentru acest punct dă sp. greutate 1,4261
în loc de 1.430 obţinute din experienţă.

studiile lui van't Hoff (Konig. Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar, B21, nr. 17) au confirmat acum pe deplin acest lucru.
Astfel, pentru acidul sulfuric există 6 linii drepte, ds ds valoarea:
De la H_2O DOT - 150:dp= 76,51 - 2,650/?
» t = 150 » t = 6:ds dp = 71,16 +0,407p
» t= 6 » t= 2:ds dp= 61,90 +0,796/?
" u \u003d 2 "t - 1: ds dp \u003d 326,65 - 2,705p
„t= 1”t=0:ds dp= 728,755 - 7,942p
H_2SO_4 pentru fuming ds= -651 + 7,8/?
acid sulfuric conţinând până la dp

110% H2S04
V
zone de fum sulfuric
Observațiile curente ale acidului sunt suficient de extinse și precise pentru a determina limitele de aplicabilitate ale ultimei linii drepte, dar este probabil să existe o discontinuitate cu acidul pirosulfuric H2SO4SO3 sau $H_2S_2O_7$ (p = 110,11%) și cea între acesta și SO_3 (p = 122,5%) este necesar la -ds schimba o altă linie pentru expresie.
Trei dintre derivatele de mai sus corespund liniilor drepte descendente, restul ascendente, deoarece în formula = A 4 - * 2Bp, trei valori ale lui B sunt pozitive, iar celelalte trei sunt negative. In cazul solutiilor sarate avem, de exemplu, forma unei curbe ascendente, iar pentru NH4C1, sub forma
ÎN
pentru NaCl în descreştere.
În ciuda
sensul cuprins în conceptul de linii drepte - „ ds
a derivatului , fără a trece încă la studiul posibilului
aplicatii ale acestui concept la alte solutii, sunt multumit

aici indicând faptul că am recunoscut de multă simplitate a lui „ds derivat doar ca o primă aproximare a expresiei efective a fenomenelor care au loc în timpul dizolvării acidului sulfuric. Cu toate acestea, eu însumi eram convins de aplicabilitatea deplină a ds a poziției stabilite, când din derivata ^ = A4"2Bp a trecut la curba de ordinul doi în sine, s = C -\-Ap-\-Bp\, deoarece s-a dovedit că valoarea constantei C în toate cazuri are valori destul de precise și simple.Astfel, pentru toate soluțiile care conțin de la 0 la 73,13% (722 = 2) acid sulfuric, constanta C corespunde apei, deși există

________________ ds în aceste limite

discontinuitate și aplică trei curbe ale celei de-a doua - comanda, si anume:

5 = 9998,7 4-76,51/7-1,325/72

5 = 9998,7 4-71,16/7 4-0,2035/72

s = 9998,7 4- 61,908/74- 0,3980/72

(de la H_2O la 722 = 150); (eu)

(de la 722 = 150 LA 722 = 6); (II} (de la 722 = 6 LA 722 = 2). (III}

În consecință, curba (I) se intersectează cu (II) și (II) cu (III} în două puncte la /? = 0 și la /?, ceea ce determină limita de aplicabilitate a curbei, de exemplu, (II) și (III).) la /? = 0 și la /? = 47,57%, „(m = 6). Având în vedere faptul că 2 puncte ale curbei sunt determinate de această condiție, o observație este suficientă pentru a determina complet curba celei de-a doua. Din faptul că, de exemplu, curba (W} intersectează (II) la 722 = 6, p = 47,57, unde 5 = 13844,3 și la /7 = 0, unde 5 = 9998,7, rezultă că pentru orice

—9998,7
Pi
— 80,84
Pi-47,57
= V.

Dacă formula parabolică în limitele date nu ar fi exactă, ci aproximativă, atunci în loc de constanța lui B ar rezulta o creștere sau o scădere regulată a acesteia odată cu vârsta.

institut de cercetare r. De fapt, modificările în B depind doar de erorile experimentale, deoarece abaterile de la mediile în mărime și semn se schimbă aleatoriu în raport cu mediile, de exemplu, atunci când se compară valorile calculate și observate ale sp. greutățile soluțiilor corespunzătoare curbei (III) (vezi tabelul de la început). Notând cu Δ diferența dintre s observat și obținut, avem:

	100100 1
t = 5	30402
Δ = -1,5	+0,9-8,3+0,5

Pentru curba (IV) obținem:

	100100
m = 2	70901
Δ = +0,5	-7,2+2,30

Prin această metodă, am fost convins că recunoașterea dreptății derivat corespunde fenomenelor naturii și nu ca primul aproximare, ci ca o regularitate, care în general corespunde strict materialului disponibil în prezent.

Curbele (V) și (VI) dau o constantă C7 corespunzătoare bătăilor.
greutățile acidului sulfuric (18 528) și pentru curba (IV), care este de tranziție de la primele curbe (I, II, III), unde C este determinat, respectiv, de apă, la celelalte două curbe (V și VI), unde C este determinat, respectiv, de acid sulfuric, obținem constanta C = 0.
Astfel, aceste trei curbe de ordinul doi, reprezentând bătăi. soluții de greutate de la 73,13 la 110% H12SO, obțineți următoarea formă:
s \u003d 326,65r - 1,3525r2 (de la m \u003d 2 la m \u003d l); (iv)
s = 18528 + 20,445 (100 - p) - 3,746 (100 - p)2
1 În tabelele noastre pentru această compoziție (68,53%), există doar definitive
Kremers 1.6103 și Beano 1.610, ambele sunt mai mici decât (III) (1.6110), dar datele lui Kolb arată că pentru /> = 68,53 la 0° s = 1,6121, adică mai mult decât conform (III).

(de la m = i la mp = 0);
s = 18528 + 129 (p - 100) + 3,9 (p - 100)2
(pentru acid fumos).
(V)
(VI)
Dacă ne-am baza considerațiile și formulele de mai sus pe date mai precise decât rezultatele medii ale experimentelor, atunci am obține valori mai precise ale coeficienților A și B, deoarece am obținut unele modificări ale valorilor lui A și B folosind datele speciale ale lui Parks sau Yura, Beano sau Kolb, Kremers sau Marignac.
Cu toate acestea, în general, sensul problemei a rămas același, adică producția
naya ^ s-a dovedit a fi în acuratețea observațiilor unei curbe rectilinie, deși nu continuă, ci a unei curbe întrerupte sau rupte.
Studiile pe care le-am efectuat până acum au dat același rezultat atât pentru acidul buruienilor, cât și pentru soluțiile altor corpuri, cu singura diferență că, din cauza solubilității limitate, aparent, o singură curbă se extinde pe întreaga regiune.
de ordinul doi sau pentru a exprima derivata este nevoie de o singură linie dreaptă; Mi se pare că odată cu dezvoltarea considerațiilor de mai sus, problema legii care exprimă dependența densității
soluțiile de la schimbarea compoziției lor vor deveni mult mai clare.
Este clar că uneori chiar și funcții foarte complexe sunt insuficiente pentru a exprima întregul fenomen, de exemplu, pentru soluții de acid sulfuric (Jur, Grosgans, Langberg, Thomsen), în timp ce în alte cazuri este suficientă o expresie foarte simplă pentru aceeași funcție (H. Schiff),
Pe de altă parte, este posibil, pe această cale propusă aici pentru acidul sulfuric, să se arate cu certitudine prezența unor rapoarte chimice 1 care conduc corpurile, atunci când sunt dizolvate, să formeze anumiți compuși, deși mulți îi consideră în continuare ca fiind speciali. clasa fizica si mecanica de compusi.
1 Se caracterizează prin salturi sau discontinuități, care pot fi arătate și pentru soluții.

de molecule, iar în acest fel este posibil să se împace soluțiile cu teoria atomică, dacă introducem conceptele de asociere și disociere, care, după părerea mea, determină natura soluțiilor.

Addendum

Oud. greutatea soluţiilor alcoolice a fost confirmată chiar mai precis decât bătăile. greutatea acidului sulfuric (erorile probabile sunt mai mici de 0,0001), ipoteza că derivații sunt funcții de ordinul întâi și a făcut posibilă stabilirea următorilor compuși: C2H6O- | În plus, dependența de ordinul doi ud. Greutatea compoziției s-a dovedit a fi în limitele de temperatură de la -20° (uneori chiar de la -40°) la -30°, la fel de precise ca la 15°.

COMPUȘI A ALCOOLULUI ETILIC CU APA

Marea doctrină a lui Dalton asupra structurii atomice a materiei nu a fost încă aplicată la explicarea fenomenelor de dizolvare și, în ciuda multor studii remarcabile în acest domeniu, ideile chimiștilor despre relația dintre cazurile obișnuite de combinare și fenomenele de dizolvare nu au fost încă determinate. Cu toate acestea, rolul soluțiilor în fenomenele naturale, în cercetarea de laborator și în producție este atât de semnificativ încât completitudinea cunoștințelor noastre chimice suferă de o lipsă de claritate în doctrina soluțiilor. În raportarea rezultatelor unei părți din investigațiile și ipotezele mele, mă voi limita la cazul special al soluțiilor de alcool etilic în apă, în principal pentru că, printre alte soluții, amestecurile de alcool și apă au fost studiate cel mai amănunțit și mai ales în raport cu dependența modificării sp. greutatea din raportul dintre alcool (și apă). Cerințele practicii au condus la investigații foarte precise asupra acestui subiect, iar de pe vremea lui Gilpin până în epoca noastră, cantitatea de date exacte a crescut continuu, ceea ce a făcut posibilă formarea unei idei corecte. După ce am adunat toate datele disponibile, am întocmit următorul tabel. Am cele mai de încredere rezultate.

Este interesant de remarcat faptul că, după introducerea tuturor corecțiilor necesare, datele stabilite de diferiți observatori se dovedesc a fi foarte apropiate unele de altele, dacă sunt luate în considerare doar cele mai fiabile observații. De exemplu, pentru o soluție de 50°/0-a de alcool obținută [tabel. II].

Tabelul I

Procentul în greutate de alcool R   Ud. greutate goală la 15° C, luând apă la 4° = 10000 și la 15° = 9991,6 greutate goală la 15° C, luând apă la 4° = 10000 și la 15° = 9991,6 s

59904.1559067.4 _

10   9831.2608953.8

15   9768.4658838.6

20   9707.9708719.5

25   9644.37586014

30   9570.3808479.8

35   9484.5858354.8

40   9389.6908225.0

459287.8958086.9 '

50   9179.01007936.6

Tabelul II

Gilpin	17929187.0
Gay Lussac	18249182.0
Căprii	18479180.0
Apă potabilă	18489178.8
Baumhauer	18609180.0
Mendeleev	18659179.7
Dupre și Page. . .	18699178.5
Squibb	18849178.0

În tabelul de mai sus bate. ponderi, cea mai mare eroare nu depășește 0,0002 și doar în câteva cazuri ajunge la 0,0003.

Niciuna dintre soluții, cu excepția alcoolului, și nici una dintre celelalte proprietăți nu au fost studiate cu un asemenea grad de acuratețe și, în plus, soluțiile pot fi obținute în toate proporțiile și, prin urmare, exemplul pe care îl dau este tipic.

Fără a descrie metodele care m-au condus la punctul meu de vedere asupra naturii soluțiilor (o parte a cercetării preliminare pe această problemă a fost publicată de mine în Jurnalul Societății Ruse de Chimie și în Zeitschrift für physikalische Chemie a profesorului Ostwald), acum vreau să stabiliţi ipoteza corespunzătoare acesteia.

69*

Soluțiile ar trebui considerate ca compuși atomici definiți cu precizie la temperaturi peste temperatura lor de disociere. Anumite substanțe chimice se pot forma sau se descompune la temperaturi peste începutul disocierii lor; același fenomen are loc în soluții; la temperatura obișnuită, ei [compușii] se pot forma și se descompune. Mai mult, echilibrul dintre cantitatea unui anumit compus și produsele disocierii acestuia este determinat de legile echilibrului chimic, care determină raportul dintre aceleași volume și dependența acestora de masele părților active constitutive. Cu toate acestea, dacă ipoteza declarată despre soluții este adevărată, atunci comparațiile ar trebui efectuate în volume egale. Oud. greutățile sunt greutăți de volume egale și cu atât mai mult ar trebui să fie de așteptat ca bate. greutatea soluţiilor depinde de raportul în care se află substanţele active. Prin urmare, expresia ud. greutatea s în funcție de compoziția procentuală p trebuie să fie o parabolă de ordinul doi: $s = N (p \pm a) (100 - p + a)$ sau poate fi reprezentat prin formula generală s = C Ap-\-Bp2.

Ar trebui de așteptat ca liniile existente în funcția liniară p: între două conexiuni specifice

pe

soluții, derivata va fi direct

f;=A + 2Bp.

Această concluzie trebuie, în primul rând, să fie testată experimental și, în al doilea rând, poate oferi mijloace pentru a demonstra că anumiți compuși sunt prezenți în soluții.

Aplicând această metodă soluțiilor de H_2O și C_2H_6O, aflăm că există trei compuși chimici definiți:

$C_2H_6O + 12H_2O$ = 17,56% alcool;

$C_2H_6O + 3H_2O$ = 46,90% alcool;

$3C_2H_6O + H_2O$ = 88,46% alcool.

Rectitudinea derivatei este clară din următoarea diagramă:

Parabole reprezentând bătăi * greutăți la 15 ° C, formulele:
5 = 9991,6 - 17,99/? +0,1958/»2   97^1 ;
exprimat
(1)
5 \u003d 9868,4 - 4,0975 / "- 0,1958 /? 2
s= 10166,6 -17,545/" - 0,0443/?2
9736.1
9265,6"
9265:6
8267,4'
(P)
(III)
s = 9074,9 - 8,192/" - 0,1958/"
8267,4
7936.1
(iv)

Când temperatura se schimbă, constantele [în formule] parabole se schimbă, dar pentru temperaturi între -30 și -¡-40, pentru care ds ryh există observații precise, aplicabilitatea formulei parabolice este la fel de precisă ca la 15 °, iar pentru această temperatură este dat un exemplu în tabel. III, care acoperă cea mai mare gamă de date. Diferența dintre valorile calculate și cele observate
nu depășește niciodată posibila eroare a experienței, așa cum arată următorul tabel. III.

O ipoteză care afirmă natura rectilinie a producției de ds
noi, astfel, s-a dovedit nu numai pentru soluții de sute de săruri diferite, ci și pentru soluții de H2SO4, NH3 și HCl și alte substanțe similare și până acum nu am fost nevoit să întâlnesc
nici o singură soluție care să reprezinte o excepție.

Tabelul III

Procente   Date experimentale, Valori calculate,
alcool   ud. greutate. greutate
50   9179.09178.11
55   9067.49067.3
6.0 8953.88954.1
65   8838.68838.6
70   8719.58721.0
75   8601.48601.1
80   8479.88479.0
85 4 8354.88358.7

Având în vedere faptul că baza ipotezei mele este ideea disocierii anumitor compuși existenți în soluție,
c. intenționează să studieze în detaliu soluții la temperaturi scăzute face tururi și sper să obțin anumiți compuși în stare solidă și să explice raportul compușilor solizi observat de mine în 1868 și după aceea de Guthrie, care le-a numit criohidrați. Până acum, am făcut mai multe experimente în această direcție cu ajutorul domnului Tișcenko. De exemplu, am obținut un anumit compus C2H6O-|- 12H2O în stare solidă la -17° și un anumit compus C2H6O-|-3H2O sub formă de cristale.
confuzie
oţeluri la o temperatură care se realizează cu dioxid de carbon solid şi eter.

Principalele prevederi ale cercetării mele, adică, în primul rând, „
ds
natura rectilinie, iar în al doilea rând, existența anumitor compuși în soluții, am dezvoltat-o într-o monografie în care
Roy Încerc, pe cât posibil, să separă clar partea teoriei care nu este pusă la îndoială de partea ipotetică, care necesită încă verificări și completări.
Nu consider că cercetările mele sunt în cele din urmă încheiate, dar decid să le prezint comunității științifice ca etape ale drumului care duce la elucidarea teoriei dizolvării în lumina învățăturii lui Dalton, împreună cu ideile moderne, accept.
care țin cont de disocierea și echilibrul dinamic al moleculelor, cărora le aplic termenul de „asociere".

NOTA. DESPRE DISOCIEREA STV-ului DIZOLUT ÎN INITI
Interesantul articol al lui Van't Hoff „Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué gaseux ou dissous" (1886) a atras atenţia generală asupra acelor valori care, potrivit lui Van't Hoff, se regăsesc la fel de bine atât în termenii presiunilor osmotice (Pfeffer) și presiunilor izotonice , coeficienții (de Vries), și depresiunea punctului de îngheț (Blagden-Raul) și presiunile de vapori ale soluțiilor diluate. Mult interes a stârnit și faptul că în conductivitatea galvanică a soluțiilor slabe, după aceea, datorită lucrării profesorilor Arrhenius și Ostwald, s-a găsit un nou mijloc de determinare a aceleiași valori a lui i. Dar când Arrhenius, Plank și Ostwald (1888) au început să explice diferențele dintre i și 1 (de exemplu, pentru NaCl, HCl, pentru CaN2Oe, Na2CO3 etc. i aproape de 2) pentru electroliți prin faptul că în soluțiile acestor substanțe au fost recunoscute ca fiind mai disociate sau mai puțin în ioni individuali, apoi în mine, ca probabil în mulți alți chimiști, au apărut o serie de îndoieli cu privire la validitatea acestei ultime ipoteze, care presupune 1) că soluțiile care conduc curentul au o constituție diferită. decât soluțiile care nu conduc curentul, 2) că în prima dintre ele valoarea lui i este mai mare decât unitatea, deoarece particulele de substanță dizolvată s-au disociat deja în ioni și 3) că în soluțiile de neconductori nu există o astfel de descompunere, și atunci i = 1. O astfel de ipoteză contrazice faptul că, atunci când este dizolvată în ambele. În aceste cazuri, în multe privințe, au loc exact aceleași fenomene, ceea ce nu ar fi de așteptat dacă într-un caz ar exista disociere, iar în celălalt. nu voi. Aceste îndoieli s-au intensificat

când ipoteza propusă, după explicații, s-a dovedit a fi complet diferită de ideile foarte probabile și suficiente ale lui Clausius și ale multor alții despre existența unui anumit *poro schimb de atomi între particule de substanțe dizolvate. Judecând după multe alte lucruri, pe lângă electroliză, un astfel de schimb de atomi în substanțe omogene ar trebui recunoscut și, prin urmare, când am discutat despre fenomenele care apar în soluții, am folosit această ipoteză mult timp. O serie de îndoieli cu privire la disocierea electroliților au reînviat în mine cu atât mai puternic, cu cât un studiu pe termen lung al soluțiilor m-a condus la ideea că soluțiile conțin întotdeauna sisteme disociate, dar nu a corpurilor dizolvate în sine, ci a anumitor lor hidrați lichizi. , similar cu hidrații

cristalini topiți (de exemplu, CaC126H2O) sau cu astfel de compuși instabili precum hidrații de Wroblewski, Roseboom și alții.
Recunosc disocierea și descompunerea de schimb a particulelor hidraților formați în orice soluție și cred că în bătăi. greutatea a găsit multe inducții pentru aceste concepte. Și mi se pare că o astfel de concepție a soluțiilor poate satisface cerințele care îi obligă pe Arrhenius, Planck și Stwald să recunoască disocierea electroliților în ioni în soluții slabe. Deși nu consider necesară urgent o ipoteză specială care să explice diferențele de valoare a lui i pentru diferite substanțe, dar pentru a demonstra posibilitatea de a evita presupunerea descompunerii electroliților în ioni, voi lua în considerare una dintre metode. pentru determinarea i, și anume metoda bazată pe scăderea (scăderea) temperaturii de formare a gheții. Același raționament se aplică și altor metode de determinare a r.
În primul rând, trebuie arătat că reducerea moleculară dm (unde d este depresiunea la 1 g a unei substanțe a cărei greutate moleculară = m și care se dizolvă în 100 g apă) pentru o sare anhidră va fi egală în soluții slabe. la molecular

dn=
·). În soluțiile slabe, numitorul este 1 -
lor
scade pentru orice hidrat de aceeasi sare. Să presupunem că hidratul conține pH2O, unde p este o valoare definită și constantă. Dacă depresiunea pentru 1 g de sare anhidră este -d, atunci pentru 1 g de hidrat aceasta (dj va fi de atâtea ori mai mică decât d cu cât m este mai mică decât m + 18, dacă soluția este luată slab, adică dn = - Dacă este puternic, apoi la 1 g de hidrat luat la 100 g de apă, dm. Λ 0,18η τη-|-η18 \ ζη-|-18η
---”18 va fi aproape de unitate [vz], și deci pentru Jdm
n = 18n, de unde depresiunea moleculară a hidratului
va fi m (^~|~ 18n) sau dm, adică egală cu depresiunea moleculară a hidratului de sare anhidru. Această propoziție simplă este suficientă pentru a clarifica ceea ce vreau să spun. Prin urmare, fie că presupunem în soluție o sare anhidră (m) sau un hidrat (m-]-iSn), pentru ambele obținem același r, deoarece este egal cu depresiunea moleculară împărțită la 18,5, așa cum arată van 't Hoff la pagina 24 a operei sale clasice.
Permiteți-mi să iau un exemplu pentru a explica. Pentru MgSO4 (ibid., p. 26) coeficienții izotonici și depresia moleculară dau ¿ = 1,04, deci dm = 1,04 18,5 = 19,24, d = 0-160°. După formula dn= ; pentru sare apoasă de sulfură de magneziu MgS047H20
găsim (n = 7) dn = 0,078. Se știe că pentru această sare de Koppe și Rueddorf au recunoscut depresiunea ca fiind proporțională cu conținutul de hidrat de MgSO47H2O (nu sare anhidră) și pentru 1 g au dat numerele 0,073 și 0,072. Prin urmare, pentru acest hidrat cristalin MgSO47H2O, valoarea i=------------= 0,9b. A trebuit să ia pentru depresie
Io.E
0,078, atunci, evident, i ar fi = 1,04; diferența se încadrează în marja de eroare. În consecință, ¿ = 1 atât pentru soluții slabe de MgSO4 cât și pentru aceleași soluții de MgSO47H2O. Evident, valoarea lui i va rămâne aceeași în limita posibilelor erori experimentale chiar și atunci când luăm niște hidrat imaginar, de exemplu, MgSO410H2O. Aici valoarea lui i este apropiată

sau \u003d 1. Prin urmare, întrebarea este: ce a rămas necompus - dacă sarea anhidră sau unul dintre hidrați, dacă pentru toți în soluții slabe i \u003d 1 și dacă o astfel de valoare a lui i arată absența disocierii, și de ce pentru electrolit sa dovedit că de data aceasta am \u003d 1?

Din aceasta se poate observa că valorile lui ¿ determinate în soluții slabe se referă la fel de bine la hidrați ca și la substanțele anhidre: pentru ambele păstrează aceeași valoare; prin urmare, nici determinarea presiunilor osmotice, nici coeficienții izotonici, nici presiunile de vapori ale soluțiilor slabe, nici depresia moleculară, nici determinările electrolitice nu indică dacă i-ul obținut cu ajutorul lor se referă la substanțe anhidre sau la hidrați (sau, în general, la compuși). cu un solvent). Prin urmare:

1) aceste metode, care dau valoarea lui i, nu pot spune nimic despre gradul de hidratare al unei substante dizolvate in apa;
2) nu pot contrazice ipoteza existenței unor hidrați speciali disociați în soluții apoase, deși, poate, deloc pe cei care există sub formă solidă, ca hidrații cristalini;
3) de la studiul oud-ului. greutatea soluțiilor, precum și multe alte proprietăți ale acestora, face necesară recunoașterea existenței hidraților disociați în soluții, atunci dacă este posibil și necesar să se explice variabilitatea valorii lui i cu ajutorul disocierii, atunci înainte recunoscând disocierea particulelor sale în ioni MfX într-o soluție de sare MX, ar trebui, în spiritul tuturor informațiilor despre soluții, să caute soluții apoase de săruri MX cu H_2O, dând particule de MON-[-HX sau disociere de hidrați. MX (n1)H_2O, pe hidrati MONtnH2O + HX (n-ti)H_2O, sau chiar hidratează direct MChlH2O, în molecule individuale.

Asumarea acestor din urmă tipuri de fenomene de disociere în soluții este, desigur, o ipoteză, dar este confirmată de o masă de informații faptice referitoare la soluții și, împreună cu ipoteza schimbului de atomi între particule, se pare că

suficient pentru a explica atât identitatea lui z, obținută în diverse moduri, cât și schimbarea ei odată cu trecerea de la o substanță la alta.

Astfel, păstrând tot ce s-a dobândit în raport cu înțelegerea soluțiilor, mi se pare că putem lăsa deoparte ipoteza unui tip special de disociere - în ioni, care are loc cu electroliți atunci când se formează soluții slabe. În ceea ce privește diferențele observate în valoarea lui i (pentru zahăr, acetonă etc., ¿ = 1, pentru mulți este aproape de 2, pentru $BaCI_2$ și r.p. aproximativ 2,5, pentru alaun aproximativ 4,5 etc.), apoi înainte de a merge mai departe decât van't Hoff (I.c.), ar trebui să aflăm cu o posibilă acuratețe: 1) cum se schimbă i pentru diferite concentrații dacă sunt alese corpuri care dau un i diferit și 2) dacă valorile lui i rămân departe de numerele întregi (de exemplu, egal cu 2,5, ca pentru $CaCl_2$) sau abordați-le cu modificări de concentrație și temperatură!61].

Acidul azotic, care fierbe la 86°, atunci când este amestecat cu apă în exces, dă inițial, la fierbere, apă aproape pură, dar când restul conține doar 26°/0 apă, atunci punctul de fierbere al lichidului crește la 123°. , și așa același amestec care rămâne în retortă. Compoziţia unei astfel de soluţii de acid azotic, care nu se modifică prin distilare, se modifică odată cu presiunea sub care are loc distilarea [...] De aici se poate concluziona că aici [. . .] există posibilitatea formării unui compus mai permanent, solubil numai în apă și, de aceea, aici, ca și într-o soluție de gaze, trebuie să recunoaștem diferite grade de rezistență sau tensiune ale forței care leagă corpul dizolvat. la apă [...] Numai în acest grad diferit de rezistență și ar trebui să se vadă diferențele dintre soluțiile în sensul propriu și alte tipuri de compuși chimici [... .] Soluțiile apoase, precum și oricare altele, reprezintă un caz de compus chimic adevărat care este instabil sau, mai corect, nu suficient de puternic în comparație cu alte conexiuni de carcasă, mai durabile. Cazurile puternice de unire sunt cazurile limitative de dizolvare; în ele, puterea corpului complex format nu este, de asemenea, nelimitată [...] ci doar este comparativ mai mare decât în cazul dizolvării. Formarea soluțiilor este cazul general al atracției chimice, când cantitatea unui component poate fi crescută în voie și când cantitatea celuilalt component poate atinge doar un anumit maxim, adică saturația.

[. ..] În timpul dizolvării, există deja unele modificări în natura substanțelor, adică semne ale formării compușilor chimici.
Fundamentele chimiei. Ed. 1, 1869-1871, cap. IV; Soch., Vol. 13. Ed. AN SSSR, 1949, p. 133.
* * *
Formarea soluțiilor poate fi luată în considerare. din două părți: din punct de vedere fizic și chimic, iar în soluții este mai clar decât în orice altă parte a chimiei că aceste aspecte ale științei naturale sunt strâns legate între ele. Pe de o parte, soluțiile constituie un tip special de pătrundere fizico-mecanică a corpurilor eterogene și o comparație a particulelor unui corp dizolvat și a unui solvent, similară cu comparația care este prezentată în corpurile omogene [...] Penetrarea unui corpul dizolvat în apă este apoi asemănat cu evaporarea și dizolvarea cu vaporizarea [. . .]
În ultimii ani, omul de știință olandez van't Hoff a dezvoltat această viziune a soluțiilor în detaliu, arătând [. . .], că în soluțiile diluate presiunea osmotică urmează aceleași legi ca și în gaze [...] Latura de dizolvare considerată, dezvoltată acum în detaliu, poate fi numită latura fizică. Cealaltă parte a dizolvării este pur chimică, deoarece dizolvarea nu are loc cu fiecare pereche de corpuri, ea necesită o atracție sau afinitate specială, specială între ele [. 4.] Considerând dizolvarea ca o manifestare a forțelor chimice (și a energiei chimice), trebuie să admitem că acestea sunt dezvoltate aici într-o măsură atât de slabă încât anumiți compuși (adică compuși conform legilor raporturilor multiple) s-au format între apă și un corpul dizolvat chiar se disociază la temperatura obișnuită, formând un sistem omogen, adică unul în care atât compusul, cât și produsele în care se descompune (apa și un compus apos) sunt

în formă lichidă. Principala dificultate în înțelegerea soluțiilor depinde de faptul că teoria mecanică a structurii lichidelor există încă la un asemenea grad de dezvoltare precum teoria gazelor, în timp ce soluțiile sunt lichide. Conceptul de soluții ca compuși chimici definiți disociați lichizi se bazează pe următoarele: 1) că unii compuși cristalini solizi, fără îndoială, definiți (de exemplu, $H_2SO_4H_2O$, sau $NaC110H_2O$, sau $CaC126H_2O$ etc.) se topesc la o anumită creștere a temperaturii și apoi se formează real - soluții, 2) că aliajele metalice sub formă lichidă sunt soluții reale, iar atunci când sunt răcite dau adesea compuși cristalini destul de diferiți, definiți, care sunt cunoscuți prin proprietățile aliajelor, 3) acela dintre un solvent și un corp dizolvat, în multe cazuri, fără îndoială, mulți anumiți compuși, care sunt exemplificați prin compuși cu apă de cristalizare, 4) că proprietățile fizice ale soluțiilor, și în special sp. greutatea lor (o proprietate care este observată cu mare precizie) se modifică odată cu modificarea compoziției exact așa cum este cerut de formarea dintre apă și un corp dizolvat în ea a unuia sau mai multor compuși specifici, dar care se disociază [...] -
În dezvoltarea laturii predominant chimice a soluțiilor, din partea mea, consider că este necesară concilierea ambelor părți ale problemei, ceea ce mi se pare cu atât mai posibil cu cât latura fizică este limitată doar la soluții slabe, în timp ce latura chimică este în principal preocupat de soluţii puternice.
.   Fundamentele chimiei. Ed. 5, 1889, cap. eu;
Soch., vol. 4, Himteoret, L., 1937, p. 418.
Starea soluțiilor, în sensul ipotezei cinetice a materiei (adică, presupunând mișcarea internă a particulelor și atomilor), poate fi reprezentată în forma următoare. Într-un lichid omogen, de exemplu, în apă H_2O, particulele sale sunt în unele, deși mobile, dar puternic echilibru. Când se dizolvă în

ale corpului A, particulele sale formează sisteme AnH_2O cu mai multe particule de apă, atât de fragile încât se descompun în mediul particulelor de apă și reapar, astfel încât A trece de la o masă de particule de apă la alta, iar particula de apă, care la acel moment a fost în mișcare consonantă cu Și sub forma sistemului AuH_2O, în clipa următoare, poate, are deja timp să se separe. Adăugarea de apă sau particule A poate modifica doar numărul de particule libere și incluse în sistemele de AnH_2O, fie poate introduce o condiție pentru posibilitatea de a adăuga noi sisteme $AtnH_2O$, unde m este mai mare sau mai mic decât n. Dacă raportul de particule în soluție este exact la fel ca în sistemul AnH_2O, atunci adăugarea de noi particule de apă sau A ar trebui să implice formarea de noi particule de AuH_2O. Cantitatea relativă, rezistența și compoziția acestor sisteme sau anumitor compuși trebuie să varieze de la o soluție la alta. O astfel de viziune asupra soluțiilor a fost formată de mine (1887; Pickering a dezvoltat ulterior o viziune similară) în urma unui studiu mai atent al schimbării ritmului lor. scale, cărora le este dedicată lucrarea mea, menționată în anexa a 50-a. Substanțele A, care dau soluții, sunt diferite prin aceea că pot da astfel de sisteme AnH_2O instabile, dar, pe lângă ele, pot da și alte AnH_2O, mult mai stabile. Astfel, gazul uleios C_2H_4, dizolvat în apă, dă probabil sistemul C_2H_4 și H_2O, care se descompune ușor în C_2H_4 și H_2O, dar dă și sistemul alcoolic $C_2H_4H_2O$, sau C_6H_6O, care este relativ puternic. Deci, oxigenul se poate dizolva în apă și

se poate combina cu acesta, formând peroxid de hidrogen. Terebentina $C_{10}H_{16}$ nu se dizolvă în apă, dar se combină cu ea pentru a forma un hidrat relativ puternic. Cu alte cuvinte, structura chimică a hidraților sau a anumitor compuși conținuti în soluții diferă nu numai prin caracteristici specifice, ci și printr-o varietate de puncte forte.

Noțiunea pe care am adoptat-o despre soluții și alți compuși definiți exclude existența deosebit de independentă a acestora din urmă, considerându-i ca fiind o stare specială de compuși definiți, prin care se obține acea unitate a conceptelor chimice, care nu poate fi cu presupunerea fizico- mecanica.

conceptul de compuși nedeterminați. Trecerea treptată de la soluțiile tipice (gaze în apă, soluții slabe de sare) la anumiți compuși (dar, totuși, instabili și lichizi), precum sărurile și hidrații lor cristalini în formă topită, este atât de insensibilă încât, respingând apartenența soluțiilor la numărul de compuși anumiți, dar disociați, riscăm să negați certitudinea compoziției atomice a unor substanțe precum acidul sulfuric sau hidratul cristalin topit. Repet, totuși, că teoria soluțiilor nu poate fi considerată încă ferm stabilită.Opinia de mai sus despre ele nu este altceva decât o ipoteză. Subsumând soluții în conceptele daltoniene de atomism, sper să ajungem nu numai la doctrina chimică armonioasă generală! până în punctul în care în problema soluţiilor apar noi prilejuri de investigaţii şi observaţii, care vor trebui fie să confirme presupusul, fie să pună în locul ei o doctrină mai completă sau mai corectă.

Fundamentele chimiei. Ed. 8, 1906, add. 86 p. 423; Ed. 13, vol. I, Stat. NTI chem. lit., M.-L., 1947, p. 408.

POSTFAȚĂ

Niciunul dintre naturaliștii care au studiat în a doua jumătate a secolului al XIX-lea. starea dizolvată a substanțelor, nu a adus o contribuție mai valoroasă la știință decât D. I. Mendeleev, dezvoltându-și teoria soluțiilor. Această doctrină se distinge printr-o înțelegere profundă a unității staticii și dinamicii, unitatea fenomenelor fizice și chimice în formarea soluțiilor și în explicarea proprietăților lor. A pus bazele metodei de analiză fizico-chimică și a prezentat o nouă idee de utilizare a cantităților diferențiale pentru a caracteriza soluțiile.

Doctrina lui D. I. Mendeleev este o parte esențială a unei game largi de lucrări moderne dedicate soluțiilor; în vremea noastră devine din ce în ce mai evident rolul său fertilizator.

Din păcate, gândurile generalizatoare ale lui D. I. Mendeleev despre soluții nu au fost combinate de el într-o carte specială: ele sunt împrăștiate sub formă de paragrafe, comentarii și note separate în multe dintre lucrările sale, mai ales, desigur, în lucrările despre solutii. Motivul pentru aceasta a fost explicat de către D. I. Mendeleev însuși: el credea că fundamentarea teoriei soluțiilor necesită experimente extinse suplimentare cu ajutorul îmbunătățirilor tehnologiei experimentale.

D. I. Mendeleev a revenit la tema soluțiilor de mai multe ori, introducând din ce în ce mai multe date experimentale noi și făcând noi calcule pe lângă lucrarea sa principală „Investigarea soluțiilor apoase prin greutate specifică”. În acest scop, a folosit în mod special 70

copie legată (cu pagini goale lipite în ea) a acestui studiu.
Nu este ușor de citit lucrările lui D. I. Mendeleev despre soluții. Cel mai important loc în ele îl ocupă descrierile detaliate ale experimentelor, metodele de calcul bazate pe cele mai avansate metode de prelucrare matematică a materialelor experimentale pentru acea perioadă, precum și critica și compararea datelor numerice ale diverșilor autori, selecția celor mai fiabile. valorile.
Efectuându-și opera grandioasă, minuțioasă, autorul nu se grăbește să tragă concluzii și doar pas cu pas, într-o succesiune strictă, ajunge la generalizări care, în ansamblu, constituie doctrina armonioasă a soluțiilor lui Mendeleev.
Această lucrare remarcabilă stârnește admirația cititorului. Cei care au studiat lucrările marelui om de știință vor fi mai mult decât răsplătiți pentru eforturile lor.
Cartea „D. I. Mendeleev. Solutions” își propune să reunească ceea ce a scris D. I. Mendeleev despre soluții, să-și arate teoria soluțiilor în dezvoltare, să prezinte unei game largi de chimiști bogăția ideilor sale nemuritoare.
Conține toate lucrările majore ale lui D. I. Mendeleev privind studiul soluțiilor, acestea sunt aranjate în ordine cronologică. „Cartea” include discuția completă „Despre combinația alcoolului cu apă” (1865) și „Investigarea soluțiilor apoase după greutatea specifică” (1887), precum și articole individuale de jurnal din 1887-1889. În plus, sunt date extrase referitoare la doctrina soluțiilor din Fundamentele chimiei, Prelegeri de chimie generală (1880-1881?) și Prelegeri de chimie teoretică (1886-1887). Textele și desenele sunt verificate cu cele mai recente publicații de viață, precum și cu materialele disponibile în D'Museum. I. Mendeleev la Universitatea de Stat din Leningrad. A. A. Zhdanova.
Notele explică unele dintre calculele numerice ale lui D. I. Mendeleev și particularitățile terminologiei folosite de acesta, în mai multe cazuri fiind date referințe despre autorii menționați. În plus, s-au stabilit legături între gândurile individuale

D. I. Mendeleev exprimat de el în diverse perioade ale lucrării sale despre doctrina soluțiilor.
În februarie 1899, D. I. Mendeleev a întocmit o „Lista lucrărilor mele” și în aceasta a oferit caracteristicile lucrărilor sale, informații despre momentul scrierii, publicării lor etc. (Arhiva lui D. I. Mendeleev, vol. I. Ed. Statul Leningrad Univ., 1951). Citatele din „Lista” sunt date mai jos cu referire: Arhiva lui D. I. Mendeleev, p. . .
Transcrierea în limba rusă a numelor de familie ale autorilor străini este dată în forma în care a fost folosită cel mai des de D. I. Mendeleev, care nu a respectat întotdeauna uniformitatea în acest sens.
Denumirile pentru măsuri și greutăți sunt date în ortografie modernă.
Titlurile revistelor sunt abreviate în conformitate cu sistemul

„Jurnalului de chimie generală” al Academiei de Științe a URSS, care este cel mai apropiat de sistemul „Jurnalului Societății Ruse de Fizică și Chimie”, în care D. I. Mendeleev și-a publicat articolele. Numerele de după titlul revistei înseamnă: volum (în italice), numărul numărului, pagină, anul. În multe cazuri, referințele în textele lucrărilor lui D. I. Mendeleev sunt incomplete, nu sunt indicate volumele, numerele, anii de publicare. S-au făcut completări corespunzătoare acolo unde a fost posibil.
În mai multe locuri ale textului, cuvintele care sunt clar omise din original sunt introduse între paranteze drepte. Toate corectările erorilor de calcul făcute de noi, a căror posibilitate a prevăzut-o însuși Mendeleev (vezi p. 386 din această ediție), sunt specificate în note.
O comparație preliminară a textului lucrării „Investigarea soluțiilor apoase după greutatea specifică” (D. I. Mendeleev. Lucrări alese, vol. 3. Goshimtekhizdat, Leningrad, 1934) cu ultima ediție de viață din 1887 a fost realizată de 3. Ya. Rubașko. Compararea tuturor textelor din ultimele ediții de viață ale lucrărilor lui D. I. Mendeleev cu materiale de arhivă, verificarea unui număr de calcule și compilarea notelor a fost efectuată de A. A. Ravdel. Asistența în selectarea materialelor de arhivă a fost oferită de T. S. Kudryavtseva și R. B. Dobrotin.

K. 11. Mișcenko
DESPRE LUCRĂRILE LUI D. I. MENDELEEV ÎN DOMENIUL STUDIULUI SOLUȚIUNILOR
1
La 10 iulie 1905, cu un an și jumătate înainte de moartea sa, Mendeleev a făcut următoarea înregistrare în jurnalul său: „În total, mai mult de patru subiecte au alcătuit numele meu: legea periodică, studiul elasticității gazelor, înțelegerea soluții ca asociații, și fundamentele chimiei” (Arhiva D.I. Mendeleev, p. 34).
Lucrările lui Mendeleev în domeniul studiilor experimentale ale soluțiilor și dezvoltării „înțelegerii” naturii lor ocupă o perioadă semnificativă în viața sa creatoare, de la începutul anilor ’60 până la sfârșitul secolului trecut. El a continuat să fie interesat de problema soluțiilor mai târziu, făcând modificări și completări la capitolele corespunzătoare din Fundamentele chimiei. Din jurnalul citat, nedestinat publicării, al lui Mendeleev, este clar că el a acordat o mare importanță acestui ciclu al primelor sale lucrări, punându-le la egalitate cu o astfel de descoperire, care a găsit cea mai largă recunoaștere în știința mondială, ca legea periodică.
Rolul fundamental enorm al lucrării lui Mendeleev în studiul soluțiilor poate fi corect evaluat numai atunci când acestea sunt comparate cu dezvoltarea teoriei soluțiilor în secolul al XIX-lea. și începutul secolului al XX-lea. iar în analiza reflectării lor în formarea opiniilor noastre asupra soluţiilor.
După cum s-a subliniat pe bună dreptate II. Walden, „nu este ușor să evidențiem chintesența din numeroasele și extinse considerații ale lui D. Men-

Deleev, în plus, s-a împrăștiat în diferitele sale lucrări” (Walden, 19086, p. 4770).1 La aceasta trebuie adăugat că viziunile individuale despre Mendeleev însuși s-au dezvoltat și s-au schimbat parțial în paralel cu dezvoltarea ideilor sale chimice generale, în în special, idei despre un compus chimic .

Constatând meritele lui Mendeleev pentru știință, mulți autori, în principal în legătură cu date memorabile, și-au rezumat munca și în domeniul studiului soluțiilor (Walden, 1908a, 1908b, 1919,19216; Tilden, 1909; Thorpe, 1923; Chugaev, 1924; Kistyakovsky, 1928; Gorbaciov, 1942; Pitrnina, 1944, 1949; Nikolsky, 1946; Brodsky, 1947; Pogodin, 1949; Usanovici, 1950; Iz52919, Dobrotin, Dobrov, Domnovich și Dobrnovich, 1950; 1955; Faershtein, 1955). P. Walden (1908a) a făcut o descriere deosebit de detaliată a acestora la scurt timp după moartea lui Mendeleev, iar o nouă analiză a fost făcută în ultimii ani de E. B. Sternina (1944, 1949), A. V. Storonkin și R. B. Dobrotin (1955) și alții. Luați împreună, acești autori, în ansamblu, au elucidat corect poziția particulară și proeminentă a operei lui Mendeleev în istoria doctrinei statului dizolvat. Sunt însă necesare noi eforturi pentru a risipi atmosfera de uitare nedreaptă a meritelor lui Mendeleev în acest domeniu, care a fost creat de zeci de ani, exprimat fie prin tăcurea lor în manuale și monografii, fie în scurte descrieri care au redus părerile sale la un idee restrânsă a existenței hidraților în soluții apoase. Acesta din urmă a fost facilitat de definiția „teoriei hidratului lui Mendeleev”, care a prins rădăcini în literatură.

Din păcate, autorii moderni stabilesc rar o succesiune și chiar mai rar se referă la lucrările fondatorului teoriei soluțiilor, acum acceptate, deși principalele construcții teoretice din ultimele decenii fie dezvoltă direct teoria soluțiilor lui Mendeleev, fie sunt în concordanță cu ideile. stabilite de el, iar o serie de fapte experimentale nou descoperite confirmă nu numai principalul său

1 Vezi bibliografia de la sfârșitul articolului (p. 1137).

generalizări, dar și o serie de conjecturi geniale ale lui. Se poate spune că lucrările fundamentale ale lui Mendeleev privind studiul soluțiilor sunt respectate și lăudate de mulți, dar ele folosesc puțin sursa abundentă de gânduri, raționamente, conjecturi și indicații de perspectivă care sunt. Acest lucru este cu atât mai ofensator cu cât bazele puse de Mendeleev în doctrina soluțiilor sunt rodul reflecțiilor unui materialist dialectic spontan, dar consistent, bazat pe fapte experimentale. Aceasta este prospețimea lor creativă nemuritoare. Aceasta nu este o valoare de muzeu istoric, ci un ghid de acțiune.

2

Să schițăm dezvoltarea ideilor despre starea dizolvată a materiei la mijlocul secolului al XIX-lea. Lupta lui Mendeleev de a stabili o viziune asupra soluțiilor s-a rezumat uneori simplist la opunerea lor din punct de vedere „chimic” la o înțelegere pur „fizică” a procesului de dizolvare și a naturii soluției. S-a creat impresia falsă că Mendeleev singur a apărat ideea necesității interacțiunii chimice pentru a forma o soluție, în timp ce majoritatea predecesorilor și contemporanii săi au negat acest lucru.

Această imagine nu corespunde realității. Dacă perioada 1820-1840. poate fi caracterizat ca un moment al acumulării abundente de fapte care au contribuit la dezvoltarea unei viziuni „fizice” (adică, în înțelegerea de atunci a acestui termen, o viziune pur „mecanică”) a soluțiilor, perioada dintre 1840 și 1887 poate fi numită perioada de „hegemonie a teoriilor chimice ale soluțiilor” (Walden, 19216, p. 150). În acești ani, cu rare excepții, toți cercetătorii recunosc într-o oarecare măsură necesitatea interacțiunii chimice între solvent și solut. Mai mult, gândul unei acțiuni nedefinite, dar necesare, a unui

fel de „afinitate chimică” în procesul de dizolvare trece ca un fir roșu prin toate raționamentele principale ale oamenilor de știință timp de aproape două secole. Totuși, vag

a acestui concept, imposibilitatea de a-i conferi un caracter cantitativ și de a descifra natura forțelor de interacțiune dintre particule duce la unilateralitatea punctelor de vedere propuse și uneori, în esență, la dispute pur terminologice.

Însăși conceptele de fenomene „fizice” și „chimice” se schimbă dialectic în procesul de acumulare a faptelor și generalizărilor. În același timp, majoritatea reprezentanților științelor exacte manifestă o incapacitate de analiză dialectico-materialistă, alunecând cu ușurință în poziții mecaniciste. Chiar și cei mai proeminenți contemporani ai lui Mendeleev, denumiți de obicei autori ai teoriilor pur „fizice” (mai degrabă „fizico-mecanice”), fizicianul grec Dossios și chimistul rus V. A. Alekseev, spun: primul este despre lupta dintre „ forța vie" (adică, mișcarea termică) a moleculelor, atracția moleculelor A și B unele față de altele și fiecare dintre tipurile de molecule unul față de celălalt, iar al doilea - despre nevoia de interacțiune. particule, reducându-l, însă, la o singură forță gravitațională universală, care, în funcție de distanță, se manifestă după diverse legi (atracție la distanță, acțiune moleculară, interacțiune chimică).

În „Dialectica naturii” în anii 70 ai secolului XIX. F. Engels cu o claritate uimitoare a stabilit și caracterizat confuzia metodologică pe care mulți reprezentanți ai științelor exacte au introdus-o în generalizările lor, și deci în clasificarea științelor și terminologiei. „Numind fizica mecanica moleculelor, chimia fizica atomilor, iar în continuare biologia chimia proteinelor, doresc să exprim prin aceasta trecerea uneia dintre aceste științe în cealaltă, în consecință, atât legătura existentă între ele, cât și continuitatea. , iar diferența, discretitatea ambelor. A merge mai departe de atât, a numi chimia și un fel de mecanică, mi se pare inacceptabil. Și mai departe: „Mișcarea nu este doar o schimbare de loc; în zonele supramecanice este şi o schimbare de calitate.”1

1 F. Engels. dialectica naturii. Gospolitizdat, 1948, p. 202-203. (Descărcarea este a mea.).

Desigur, niciunul dintre chimiștii și fizicienii din a doua jumătate a secolului trecut nu a simțit această „continuitate” și în același timp „legătura” dintre fizică și chimie cu atâta claritate precum Mendeleev. Aici este potrivit să citām un fragment din răspunsul său pozitiv la lucrarea lui van't Hoff, care, după cum li se părea multora atunci, contrazicea ideile principale ale teoriei soluțiilor lui Mendeleev: „Latura considerată... a dizolvării poate fi numită fizică. Cealaltă parte a dizolvării este pur chimică, deoarece dizolvarea nu are loc cu fiecare pereche de corpuri, necesită o atracție specială sau afinitate între ele, dar, fără nicio îndoială, în timp, după toate probabilitățile, ele vor duce la un teoria generală, deoarece aceleași legi generale guvernează atât fenomenele fizice, cât și cele chimice, deoarece proprietățile și mișcările particulelor depind doar de

proprietățile și mișcarea atomilor, care determină interacțiuni chimice, compuse din atomi și definind relații fizice...
„Dezvoltarea predominant latura chimică a soluțiilor, din partea mea, consider că este necesară reconcilierea ambelor părți ale problemei, ceea ce mi se pare acum cu atât mai posibil cu cât latura fizică se limitează doar la soluții slabe, în timp ce latura chimică se ocupă. în principal cu soluţii puternice.”1
Aceste cuvinte minunate ale lui Mendeleev nu ridică nicio obiecție nici din punct de vedere metodologic, nici din punctul de vedere al stadiului actual al studiului soluțiilor.
Până în momentul în care Mendeleev și-a început munca pe soluții, necesitatea „interacțiunii chimice” în procesul de dizolvare a fost recunoscută în diferite forme de aproape toți cercetătorii. Gândurile exprimate încă din 1732 de Boerhave în „Elementa Chimiae” găsesc o largă simpatie și dezvoltare.
1 D. I. Mendeleev. Fundamentele Chimiei, vol. 1. Ed. 13, Stat. NTI chem. lit., M.-L., 1947, p. 384-386.

vayutsya atât în secolul al XVIII-lea, cât și în secolul al XIX-lea. Boergav scrie că „toate soluțiile chimice sunt rezultatul unei atracții și repulsie speciale care există între particulele de solvent și corpul dizolvat. . ." (citat din Walden, 1908a) că modificările cauzate de solvent în dizolvarea corpurilor „rezultă probabil dintr-o legătură strânsă între cele mai mici particule de solvent și corpul dizolvat”.
În lucrările lui Giton de Morvo în 1756, T. Bergman în 1786, B. Richter în 1794, Berthollet în 1803, Gay-Lussac în 1808, dezvoltarea doctrinei „afinității chimice” merge în paralel cu o înțelegere aprofundată a procesul de dizolvare şi soluţionarea naturii ca o consecinţă a acestei afinităţi. Berthollet, fondatorul teoriei echilibrului chimic, consideră în mod constant o soluție ca un compus chimic, crezând că așa-numiții compuși definiți, precum și aliaje, sticle, soluții, sunt doar tipuri diferite de compuși chimici. Acest punct de vedere a fost mai târziu împărtășit de mulți, de exemplu, Trem, G. Hess, Gmelin, Kopp, V 1860-1863. Kopp crede că o soluție de sare este o combinație de proporții diferite și că o soluție apoasă concentrată poate fi considerată o combinație chimică fragilă de apă cu un solid. În același timp, însă, el și majoritatea celorlalți chimiști își imaginează în mod inconsecvent soluțiile diluate ca amestecuri de apă cu soluții concentrate, ignorând nevoia inevitabilă de interacțiune a noilor compuși formați cu restul particulelor de solvent și rămânând astfel parțial pe " punct de vedere mecanic”. După cum vom vedea mai jos, aceasta este una dintre diferențele esențiale dintre teoria soluțiilor lui Mendeleev și teoriile predecesorilor și contemporanilor săi. Neferind unele contradicții în acest sens în procesul de dezvoltare a opiniilor sale, el ajunge la afirmația că interacțiunea tuturor particulelor care formează o soluție este necesară pentru apariția unui astfel de sistem omogen.
A doua diferență caracteristică între majoritatea încercărilor teoretice care au precedat lucrările lui Mendeleev de a înțelege procesul

dizolvarea şi natura soluţiei este natura lor statică.În afară de lucrările lui Saint-Clair * Deville şi Clausius, apoi, recunoscând formarea „compusilor” de putere diferită în timpul dizolvării, autorii teoriilor lasă deoparte dinamica fenomene, echilibrul dinamic al proceselor de disociere, schimbul de particule între soluția componentelor.
O trăsătură caracteristică a perioadei Dondeleev în dezvoltarea înțelegerii soluțiilor este, în plus, absența unui studiu sistematic al proprietăților soluțiilor. Din momentul în care M. V. Lomonosov și-a întocmit în 1754 planul său pentru studiul soluțiilor, uimitor prin completitudine și consistență, care din păcate nu și-a găsit executantul, până (secolul al XIX-lea, s-a acumulat un material experimental mare, dar împrăștiat în mare măsură, care caracterizează proprietăți separate. , dar insuficiente pentru generalizări.Este necesar să se selecteze anumite proprietăți caracteristice și studiul lor experimental sistematic, precum și să se găsească noi metode teoretice de prelucrare a datelor experimentale adecvate pentru concluzii și generalizări cantitative.Lucrările lui Mendeleev privind studiul gravității specifice a soluțiile și introducerea sa a metodei utilizarea mărimilor diferențiale pentru a caracteriza modificările care apar în sistemul observat, deschid pentru prima dată noi căi în această direcție, punând bazele analizei fizico-chimice. Ulterior, studiile lui van't Hoff și Arrhenius, D.P. Konovalov, M.S. Vrevsky și I. A. Kablukov permit aplicarea analizei termodinamice la descrierea proprietăților soluțiilor și apoi o combină cu o aprofundare treptată în studiul naturii însăși a interacțiunilor în timpul dizolvării și a structurii. a solutiilor.
3
Să ne întoarcem acum la o prezentare concisă a planului de lucru al lui Mendeleev, a rezultatelor pe care le-a obținut și a principalelor prevederi ale teoriei sale a soluțiilor.
În ciclul lucrărilor dedicate cunoașterii soluțiilor, se manifestă în mod clar aceleași trăsături ale lui Mendeleev, om de știință și gânditor, care

caracteristic întregului complex al lucrărilor sale ştiinţifice. P. I. Walden îl numește pe Mendeleev Lomonosov al secolului al XIX-lea, crezând că ambii uriași, „fiind oameni de știință naționali, reprezintă cea mai înaltă întruchipare a geniului creativ național; în consecință, ambii reflectă în lucrările lor științifice și în gândirea lor toate trăsăturile geniului popular rus, tot curajul, originalitatea și puterea lui ”(Walden, 1919, p. 65).
Studiul soluțiilor de către Mendeleev, care a durat aproape cincizeci de ani, este strâns legat de dezvoltarea ideilor sale teoretice principale - doctrina combinării chimice, înțelegerea naturii lichidelor și compararea stărilor lichide și gazoase. O abilitate uimitoare de generalizare și sistematizare a faptelor este combinată în lucrările sale cu o precauție excepțională în concluziile finale, cu dorința de a evita formulările premature, înghețate. Aceasta reflectă dialectica gândirii lui Mendeleev, care se manifestă în însăși metodele lucrării sale și în multe dintre afirmațiile sale. În Prelegerile de chimie teoretică, el spune: „... descoperirea unei legi este o aproximare a acesteia”, iar în introducerea la „Investigarea soluțiilor prin gravitație specifică” scrie că calea dezvoltării științelor

naturale este de așa natură încât „chinuiește probabilul prin consecințe și numai după diverse verificări recunoaște la început de încredere și abia apoi neîndoielnic, încredere în care se extinde la toate consecințele individuale și la aplicarea în alte domenii” (vezi p. 395 din această ediție).
Este caracteristic că în 1906, pe panta vieții sale, după ce a pus bazele solide ale teoriei soluțiilor și cunoscând deja lucrarea lui Van't Hoff și Arrhenius, Mendeleev a scris în Fundamentals of Chemistry: „.1
Puterea gândirii teoretice este combinată la Mendeleev cu o capacitate excepțională de muncă experimentală minuțioasă și scrupuloasă. Lucrările sale privind studiul soluțiilor pot fi încă

1 Fundamentele chimiei. Ed. 8, 1906, p. 442.

poate servi drept ghid exemplar pentru formularea și efectuarea studiilor experimentale.
În fine, cercetările lui Mendeleev sunt aproape întotdeauna dictate într-o oarecare măsură de cerințele practicii, iar concluziile o îmbogățesc. Studiul lichidelor și gazelor a fost asociat cu problema aeronauticii, iar în 1880 Mendeleev și-a publicat lucrarea „Despre rezistența lichidelor și aeronauticii” și studiul soluțiilor, precum și alegerea principalelor obiecte de studiu (apa -acid sulfuric și alcool-apă), au fost în mare măsură determinate de cerințele industriei și de necesitatea punerii alcoolmetriei la înălțimea corespunzătoare. Prin acumularea și prelucrarea datelor experimentale, s-a străduit să „le aducă în serviciul nevoii umane în activitățile de laborator și fabrică” (p. 402 din această ediție).
Principalele idei ale învățăturii lui Mendeleev despre soluții au fost deja formate în prima sa lucrare majoră „Despre combinația alcoolului cu apă”, adică în 1865. Cu toate acestea, abia în 1883, după o oarecare abatere de la studiul soluțiilor în timpul formării legea periodică, un program cu adevărat grandios pentru studiul stării solutului, clar conturat în Studiul soluțiilor după greutatea specifică. Acest program, desigur, a fost realizat doar parțial de Mendeleev însuși - puține vieți umane sunt suficiente pentru implementarea sa.
Dar, legându-se succesiv cu planul lui M. V. Lomonosov, poate fi considerată ca o mărturie pentru posteritate, atât de intenționat, corect și largi sunt domeniile sale.
Mendeleev și-a ales ca scop imediat „înțelegerea naturii soluțiilor cu ajutorul unor informații sigure despre gravitatea specifică a soluțiilor” (p. 392 din această ediție). Alegerea sa a fost dictată de faptul că nicio proprietate nu a fost încă studiată pentru un număr atât de mare de obiecte și cu un asemenea grad de precizie precum densitatea. În același timp, el a crezut pe bună dreptate că, în paralel cu dezvoltarea tehnicilor de măsurare a altor proprietăți, vor fi îmbunătățite și metodele de măsurare a greutății specifice.
Vastitatea materialului literar deja disponibil, care a făcut posibil, prin

calculul minuțios numai pentru sistemele binare pentru a caracteriza dependența gravitației specifice a soluțiilor a 233 de indivizi chimici de concentrație și temperatură, precum și complexitatea propriilor

măsurători, l-au forțat pe Mendeleev să-și limiteze planul personal la o singură proprietate, doar cu două componente. soluții și, în multe cazuri, un interval de temperatură relativ îngust. Cu toate acestea, el a înțeles pe deplin insuficiența unei astfel de abordări atunci când a scris: „Pentru mine, nu există [cea mai mică îndoială că studiul soluțiilor ar trebui, în primul rând, să conecteze cele mai diverse proprietăți fizice și chimice ale substanțelor într-o legătură atât de generală. , pe care le-am văzut de mult, dar care în soluții sunt ușor de prins; în al doilea rând, că numai cu studiul multor proprietăți ale soluțiilor se va putea face o judecată sigură asupra structurii lor chimice” (p. 564 a acestei ediții; a mea).
În multe dintre scrierile sale, el subliniază necesitatea de a observa difuzia, „saturația” (solubilitatea), „conductivitatea galvanică”, presiunea vaporilor, indicii de refracție, capacitatea de rotație, căldura de formare și alte proprietăți ale soluțiilor. Spre deosebire de majoritatea contemporanilor săi, el a subliniat necesitatea de a acoperi întreaga gamă de concentrații și eventual o gamă largă de temperaturi, prezicând rezultate foarte interesante la temperaturi scăzute, când produsele de interacțiune a componentelor soluției care apar exotermic în timpul dizolvării ar trebui să fie deosebit de puternice şi echilibrul s-a schimbat în favoarea lor. Limitându-se la soluții cu două componente, Mendeleev îndreaptă atenția cercetătorilor către sisteme mai complexe: „Totuși, văd clar că multe întrebări despre soluții sunt rezolvate cel mai simplu și cel mai clar prin studierea unor astfel de soluții complexe” (p. 403 din această ediție).).
El subliniază, de asemenea, necesitatea studierii sistemelor neapoase. Astfel, în lucrările lui Mendeleev, într-adevăr, pentru multe decenii următoare a fost formulat un program pentru studiul stării dizolvate, care, într-o anumită măsură, a fost realizat în anii următori de D. Konovalov, I. Schroeder, E. . Biron,.,

V. Timofeev, F. Flavitsky, M. Vrewsky, Pickering, Jones și cercetătorii moderni.
D. I. Mendeleev și-a finalizat partea de program experimental cu o grijă exemplară, acordând o atenție neobișnuită pentru timpul său obținerii de obiecte de studiu deosebit de pure, îmbunătățirii metodelor de măsurare, luând în considerare erorile, selecției critice a datelor din literatură privind greutatea specifică * Acestea din urmă au fost aduse de el la cântărirea în vid și la temperatura de cea mai mare densitate a apei. O serie de măsurători ale altor persoane au fost supuse revizuirii, golurile au fost completate. Datele au fost comparate cu compoziții de soluții strict identice. Aceste tradiții s-au reflectat în majoritatea lucrărilor domestice ulterioare privind studiul soluțiilor.
Să încercăm să caracterizăm principalele prevederi ale lui Mendeleev în forma în care au stat la baza dezvoltării ulterioare a ideilor despre soluții. În primul rând, ar trebui separate ideile lui Mendeleev despre soluții și metodele teoretice și experimentale pe care le-a propus pentru a fundamenta aceste idei. Primele au fost recunoscute de mulți dintre contemporanii săi și corespund pe deplin opiniilor actuale cu privire la soluții. Acesta din urmă a provocat multe obiecții, adesea substanțiale, în timpul vieții autorului.
„În mintea mea”, scrie Mendeleev, „soluțiile nu ies în evidență într-un domeniu străin ideilor atomice, ele intră, împreună cu compușii

definiți obișnuiți, în cercul acelor concepte care domină acum teoria influenței maselor, de disociere și gaze, și în aceea că În același timp, soluțiile reprezintă pentru mine cel mai general caz de interacțiune chimică, determinată prin mijloace relativ slabe, și, prin urmare, reprezintă domeniul cel mai fertil pentru succesul în continuare a învățăturilor chimice și sunt demne de cea mai atentă dezvoltare a detaliilor ”(p. 700 din această ediție).
„Soluțiile sunt sisteme lichide de disociere formate din particule dintr-un solvent, un corp dizolvat și acei compuși specifici, instabili, dar exotermici care apar între ele, unul sau mai mulți, în funcție de

fel de începuturi constitutive. Un corp complex la temperaturi sub debutul disocierii rămâne neschimbat chimic, dar la temperaturi mai ridicate, adică la temperaturi de disociere, un corp complex nu numai că se descompune în principiile sale constitutive, ci se formează și din acestea. Aceasta înseamnă că atunci între numărul de particule libere și particule, în funcție de mișcare sau de conexiuni, se stabilește un echilibru mobil. Trebuie reprezentat ca fiind în schimbare, cu temperatura și masa relativă, astfel încât, pe măsură ce temperatura crește, numărul particulelor libere ale principiilor constitutive să crească, iar pe măsură ce temperatura scade, aceasta să scadă până la punctul în care la limita inferioară de disociere, toate particulele care se pot combina formează un corp complex. La o anumită temperatură, dacă este mai mare decât temperatura de disociere inițială, un anumit număr de particule ale unui corp complex se vor descompune, cealaltă parte va rămâne în compus. Aceasta înseamnă o asociere de particule diferite: AB, A și B. Dacă începem de la L și B sau de la AB, numărul relativ de particule AB și A și B va fi același. Dar se poate schimba dacă, luând un număr mai mare A, nu creștem B, deoarece particulele adăugate A, negăsind masa corespunzătoare a particulelor B, vor modifica rezerva de forță de muncă, frecvența de apropiere de B și, în consecință, cantitatea relativă de AB, adică nedescompusă sau în funcție de particulele în mișcare ale corpului complex AB. Cam asa mi se pare solutia. El asociază particulele de solvent și compusul său instabil, disociat, cu corpul dizolvat și, prin urmare, particulele acestuia din urmă. La temperatura obișnuită, acești compuși apar și la ea sunt distruși. Particulele solventului, în acest moment în combinație, în momentul următor pot deveni libere pentru a intra din nou în mișcare consonantă cu particulele dizolvate ”(p. 384 din această ediție; descărcarea mea).
„Dacă la aceasta adăugăm (adică, formarea de compuși — K. M.) posibilitatea încă frecventă, alta decât adăugarea directă, a interacțiunii chimice a unui solvent cu un corp dizolvat, de exemplu, dubla descompunere a unei sări cu apă (acum 71 D. I. Mendeleev

fără îndoială), va deveni clar că în mediul soluției ar trebui să existe o asociere de particule eterogene, care se schimbă chimic între ele,1 combinându-se și descompunându-se, apoi formând sisteme, care se mișcă în conformitate, ca soarele cu planetele și sateliții săi, apoi ieșind din atracția sferei și mișcându-se ca unități în formă de cometă

între sisteme, căzând peste ele și alunecând din nou din ei” (p. 699 a acestei ediții).
"Dacă. . . particulele care dau soluție, de exemplu, SO_3 și H_2O, sunt capabile să producă mulți compuși diferiți, atunci complexitatea fenomenelor de dizolvare va deveni complet de înțeles și va fi clar că este în zadar să căutați simplitatea care trece prin întreaga scară de dizolvare. Între aceste limite, proprietățile soluției pot fi exprimate printr-o funcție foarte simplă a procentului, dar întrucât în alte limite funcția va fi diferită, deoarece procesele și particulele predominante în interiorul soluției vor fi diferite, va fi în zadar. a căuta o funcție care exprimă întreaga sumă a observatelor ”(p. 700 din această ediție; descărcarea este a mea).
Lanțul de formulări de mai sus a lui Mendeleev arată în mod clar cât de largă și apropiată de modernă este concepția sa despre soluții și cât de îngust și inexact este numele tradițional al învățăturii sale „teoria hidratului soluțiilor”.
Termenul de „hidrat” a fost introdus în știință încă din 1800 de către Prout (Prout, 1800) pentru denumirea substanței albastre precipitate de el cu alcali dintr-o soluție apoasă de săruri de cupru. Mai târziu, anumiți compuși cu apă au fost desemnați ca atare, care, așa cum sa indicat deja mai sus, au fost de obicei considerați formațiuni statice amestecate mecanic cu restul solventului. Punctul de vedere al lui Mendeleev este invers. Criticând poziția statică și în mare măsură mecanică a lui Vertlo, care a acceptat existența anumitor hidrați în soluții și disocierea lor, Mendeleev scrie: „... este suficient să cităm cuvintele lui Vertlo.
1 O astfel de idee de soluții a fost raportată de mine în Physico-Chem rus. societate (ZHRFHO, 18, 64, 1886, precum și Veg., 389, 1886). Notă. D. I, Mendeleev.

(Mécanique chimique, vol. II, p. 161): „Chaque disolution est réellement formée par le mélange d'une partie du dissolvant libre avec une partie du. corps dissous, combinée au dissolvant suivant la loi des proportions définies.”1 Trebuie doar să continuăm raționamentul în aceeași direcție pe care am luat-o deja pentru a ajunge la punctul în care toată apa (descărcarea mea, - Æ. M.) a soluției este legată de corpul dizolvat. , . Opinia mea . . . constă în faptul că un echilibru mobil al principiilor sale constitutive trebuie recunoscut în soluții și, prin urmare, nu pot în niciun fel, de exemplu, să admit ideea că în toate soluțiile de acid clorhidric în apă există un compus specific al acidului clorhidric, HC1nH2O, amestecat mecanic cu apă. Această amestecare mecanică a unui anumit HClnH2O cu apă este în sine o soluție a acestui corp în apă, iar înțelegerea soluțiilor nu avansează dacă traducem dizolvarea HG1 doar în dizolvarea unui compus specific de HClnH2O. Viziunea mea asupra soluțiilor este dinamică și nu sunt de acord cu viziunea statică predominantă” (p. 425 a acestei ediții).
Aceasta transmite cel mai clar opoziția diametrală a punctelor de vedere ale lui Mendeleev față de punctul de vedere predominant.
Folosind termenii „hidrat”, „interacțiune chimică”, „afinitate”, Mendeleev îi înțelege extrem de larg, subordonându-i ideii principale - nevoia inevitabilă de interacțiune dinamică a particulelor care formează o soluție și nou formate în timpul dizolvării: fără aceasta, însăşi formarea unui sistem omogen al unei soluţii nu poate.

El indică clar că „... în soluții, forța care acționează, legătura care produce, este de tensiune diferită” (p. 425 din această ediție).
Această idee trece prin toate lucrările lui Mendeleev. În cea de-a doua ediție a Fundamentelor chimiei scrie: „... numai în acest diferit
1 „Toată dizolvarea are loc de fapt datorită amestecării unei părți din solventul liber cu o parte din corpurile de dizolvare, care se combină cu solventul conform legii raporturilor multiple” (Berthelot, 1879).

grade de rezistență și trebuie să facă distincția între soluțiile în sens propriu și alte tipuri de compuși chimici.”1
Aceleași gânduri cuprinse în pasajele pe care le-am ales, însoțite de exemple și argumente, sunt repetate și dezvoltate în mod repetat de Mendeleev în diferite locuri în lucrările sale despre soluții, în Fundamentele chimiei și în notele prelegerilor sale incluse în acest volum (p. 215 și urm. .).
Principalele prevederi ale teoriei soluțiilor lui Mendeleev pot fi caracterizate pe scurt, în același timp legându-le cu concepte și termeni moderni, în următoarele cuvinte:
1. Apariția și existența unei soluții nu este posibilă fără interacțiunea dintre toate particulele, atât constituenții acesteia, cât și rezultatul proceselor chimice care însoțesc dizolvarea. În același timp, Mendeleev pune în conceptele de „afinitate” și „interacțiune chimică” un conținut extrem de larg, care este pe deplin justificat de ideile noastre moderne. Spunând: „. ... în soluții, forța care acționează, legătura producătoare, poate fi de diferite tensiuni”; subliniind că „anumiți compuși chimici sunt doar un caz special de compuși chimici nedeterminați” (p. 11 a acestei ediții); subliniind în mod repetat că anumiți compuși chimici din soluții sunt doar mai durabili decât toți ceilalți și „numai în acest grad diferit de rezistență ar trebui să se vadă diferențele dintre soluțiile în sensul propriu și alte tipuri de compuși chimici”,1 - el pare să prevadă acele interacțiuni de diferite tipuri pe care le cunoaștem acum - de la legături covalente puternice, prin diverse forme de interacțiuni de polarizare până la forțe de dispersie relativ mici care fac posibilă formarea de soluții multicomponente de substanțe nepolare, de exemplu, gaze inerte lichide, hidrocarburi. , etc. Din punct de vedere modern, procesul, de exemplu, de condensare a oricărui gaz pur, adică
i Fundamentele chimiei. Ed. 2, Sankt Petersburg, 1872-1873, p. 159.

format din particule omogene, poate fi considerată ca o „reacție chimică” de formare a unei „soluții” lichide sub influența forțelor de interacțiune dintre aceste particule. Ni se pare că o astfel de abordare corespunde spiritului învățăturii lui Mendeleev. În conceptul de „soluție” el pune un conținut foarte larg, incluzând și aliaje metalice lichide, ochelari etc.1
În deplină concordanță cu opiniile noastre moderne, Mendeleev admite posibilitatea tuturor tipurilor de interacțiuni chimice în timpul dizolvării, inclusiv formarea de compuși mai mult sau mai puțin stabili, reacții de substituție sau dublă descompunere, reacții de descompunere sub influența unui solvent etc.

2. O soluție este un sistem dinamic în care compuși mai mult sau mai puțin puternici care se disociază în grade diferite la o temperatură dată sunt în echilibru mobil cu produșii lor de disociere în conformitate cu legea acțiunii masei. În același timp, în diferite zone de concentrație ale aceluiași sistem pot domina echilibre diferite, ceea ce face imposibilă descrierea întregului interval de concentrație al sistemului printr-o singură dependență funcțională (vezi pagina 700 a acestei publicații).
Vorbind despre posibilitatea existenței unor compuși între H_2O și SO_3, Mendeleev subliniază că, dacă acești compuși pot exista independent, „atunci nu există niciun motiv, mi se pare, să cred că într-un sistem mobil și de echilibru nu s-au format. și nu ar exista în același timp și și vedem despre celălalt din celălalt ...; particulele plasate în aceste condiții vor fi în schimb constant între ele” (p. 695 din această ediție; detentea mea).
Aceasta este a doua trăsătură caracteristică a teoriei soluțiilor lui Mendeleev, care a fost pe deplin confirmată ulterior. Este suficient să ne amintim de sistemul HNO_3-H_2O, care a fost bine studiat în vremea noastră, pentru a ne convinge de triumful ideilor lui Mendeleev.
1 Fundamentele chimiei. Ed. 8, Sankt Petersburg, 1906, p. 425 urm.

Studii optice, criometrice, termochimice și electrochimice atente ale acestui sistem conduc la concluzia că există diferențe profunde în natura acestor soluții în diferite zone de concentrație. Cu un exces de apa, avem in fata o solutie tipica de electrolit cu scaderea gradului de disociere in ioni hidratati H3O+ si N0' cu cresterea concentratiei. În zona concentrațiilor medii domină echilibrul HNO3 -|- H20 HNO3H2O, care este suprapus la concentrații de acid și mai mari de echilibrul HNO3H2O -|-4" HNO3^> (HNNO3H2O)29, în final în zona HNO3H2O. la 100 mol. 0 de acid, domină echilibrul 2HNO3 NO+-|-NO" 4- H2o, iar aici ionii N0+ și N0" sunt solvați cu molecule de acid azotic. În acid azotic pur, N_2O_5 se dizolvă, formând aparent solvați Ioni NO+-|-NO".
Aici este potrivit să reamintim următoarele cuvinte ale lui Mendeleev: „Soluțiile sunt sparte, disecate de anumiți compuși, dacă se numără printre soluții. Dar la fel cum pentaclorura de fosfor, transformându-se în vapori, se descompune. și într-o anumită proporție, fără a-și schimba particulele, poate rămâne în mediul produsului său de descompunere PC13, deci pot exista cazuri de formare în mediu a unor soluții a unor astfel de particule care nu sunt deloc capabile de existență independentă” (p. 700 din această ediție).
Ideea lui Mendeleev de „schimb constant între ele” între particulele soluției a găsit, de asemenea, numeroase confirmări. Este suficient să amintim schimbul necondiționat de molecule de apă între învelișurile de hidratare ale ionilor și apa neinclusă în aceste învelișuri, schimbul fiind mai mult sau mai puțin intens în funcție de energia de hidratare; sau despre schimbul de protoni în timpul formării ionilor de tip oxoniu; sau, în cazul compușilor complecși, despre schimbul dintre ionii aditivi și aceiași ioni care se află în stare solvatată în soluție. Frecvența acestor schimburi depinde de „timpul de contact” cu particula corespunzătoare, iar acest timp depinde de energia de interacțiune.

Din punctul de vedere al datelor noi, convingerea lui Mendeleev în aplicabilitatea legii acțiunii în masă la interacțiuni în soluție este destul de justificată. El scrie: „Deoarece sub acțiunea forțelor chimice, greutățile parțiale ale substanțelor active joacă un rol major, expresia cea mai rațională a compoziției soluțiilor ar trebui considerată reprezentarea compoziției lor prin formule chimice sau cantități parțiale de substanțe active.

„Principalul avantaj al unei astfel de denumiri este că indică în mod clar natura forțelor care acționează atunci când sunt dizolvate” (p. 461 a acestei ediții).

Problema aplicabilității fundamentale a legii de acțiune a maselor la orice interacțiune în soluție, în opinia noastră, este în prezent în curs de rezolvare pozitiv pe următoarele motive: această lege este o consecință directă a celei de-a doua legi a termodinamicii.că constanta de echilibru este o expresie a modificării potenţialului izobar al unui proces dat. Prin urmare, nu există motive pentru ca legea acțiunii în masă să nu fie aplicabilă în principiu oricărui proces de interacțiune însoțit de o schimbare notabilă a potențialului izobar. În cazul interacțiunilor „puternice” și „slabe”, diferența va fi cantitativă, nu calitativă. Dificultățile apar numai în legătură cu imposibilitatea în unele cazuri de a determina valoarea constantei din cauza necunoașterii naturii particulelor și a activităților lor în soluție. Mendeleev a înțeles clar acest lucru când a scris: „Principala dificultate teoretică în luarea în considerare a soluțiilor este, în opinia mea, tocmai în faptul că conceptul de greutate a particulelor de corpuri solide și lichide nu a fost dezvoltat în prezent, este bazat în principal doar pe cunoașterea unei particule vaporoase și a soluțiilor și anume, nu corpuri vaporoase, ci lichide” (p. 463 a acestei ediții). În ciuda progreselor semnificative în studiul stărilor cristaline și lichide ale materiei, chiar și acum, în special în ceea ce privește lichidele, principalele dificultăți indicate de Mendeleev au rămas / Cu toate acestea, acest lucru nu schimbă fundamentalul

punând o întrebare. Mendeleev, desigur, nu a putut să folosească metodele termodinamicii chimice moderne și să rezolve probleme cantitative cu ajutorul lui, dar, fără îndoială, a înțeles profund și corect esența interioară a echilibrului chimic. Acest lucru este evident din numeroasele vorbe împrăștiate în lucrările sale. De exemplu, el scrie: „... o schimbare a unui echilibru mobil poate avea loc... cel mai adesea de la o schimbare a temperaturii...“ Acesta este motivul disocierii.. și, prin urmare, modificările chimice... depind ca mult despre natura atomilor, despre cât și despre temperatură” (p. 383 din această ediție).

Acestea sunt principalele prevederi ale teoriei consecvente și armonioase ale soluțiilor a lui Mendeleev, care, după cum vedem, a fost semnificativ înaintea generalizărilor și teoriilor particulare ale contemporanilor săi care existau în timpul său și au stat la baza succesului ulterioar în acest domeniu.

4

Metodele experimentale și teoretice propuse de Mendeleev pentru a-și fundamenta ideile despre soluții au provocat cele mai ascuțite obiecții ale unui număr de contemporani și au condus parțial la faptul că mulți oameni au înțeles greșit teoria sa a soluțiilor și au restrâns-o la

cadrul „teoriei hidratului a soluții”, interpretate unilateral și uneori tendențios.

O analiză detaliată a dezvoltării consecvente a metodelor teoretice ale lui Mendeleev, aplicate de acesta pentru prelucrarea datelor experimentale pe soluții, este realizată în articolul lui A. V. Storonkin și R. B. Dobrotin (1955). Ne vom opri aici doar asupra principalelor prevederi, caracterizându-le în forma în care s-au format în lucrările lui Mendeleev din 1883-1887. - ani de muncă intensivă la lucrarea clasică „Investigarea soluțiilor apoase după greutatea specifică”.

În această perioadă, Mendeleev abandonează încercările interesante, dar premature, de a găsi o legătură între proprietățile soluțiilor și natura substanțelor dizolvate în lumina periodicului.

cal. Natura influențelor reciproce ale componentelor soluțiilor este atât de complexă încât s-a făcut departe de a fi suficient în această direcție și astăzi. Comparațiile coeficienților de temperatură de expansiune a soluțiilor apoase, începute în aceeași perioadă, au început, după cum cred A. V. Proponent și R. B. Dobrotin, cu scopul de a oferi o justificare experimentală a mobilității echilibrelor chimice în soluții. Mendeleev scrie: „... Am considerat că este necesar să părăsesc această sarcină, nu numai din cauza lipsei de date exacte pentru limite largi de temperatură, ci mai ales pentru că interesul principal al studiului este relația dintre compoziție și sp. prin greutatea soluțiilor – mi-a absorbit toată atenția” (p. 387 din această ediție; detentea mea).

Deci, găsirea unei relații între compoziția soluțiilor și densitatea acestora și interpretarea trăsăturilor acestei relații devin neprețuite.

metode experimentale și teoretice tradiționale utilizate de Mendeleev pentru a-și fundamenta punctele de vedere asupra soluțiilor. Această alegere a determinat atât punctele forte, cât și punctele slabe ale argumentației autorului.

O abilitate excepțională de generalizare l-a condus pe Mendeleev la două concluzii importante care au reieșit din materialul extins acumulat și prelucrat de el asupra relației dintre compoziția și proprietățile soluțiilor. El spune: „În primul rând, am observat „puncte singulare” care ies în evidență atunci când studiez alte proprietăți, atât în schimbarea expansiunii, cât și în schimbarea densităților, și s-au dovedit a fi atât de aproape de anumiți compuși încât, totuși.”

respins - despre decalajele dintre apă și ds derivate sau puncte procentuale

coincidenţa lor cu anumiţi compuşi-corp dizolvat. În al doilea rând, investigând incrementele de greutate specifică (e) cu vârsta (p) a unui corp dizolvat, am

ruperea curbelor care exprimă aceste derivate a fost evidentă și am recurs din nou involuntar la ipoteza că locurile nu sunt

pauzele coincid cu anumite legături dintre apă și un corp dizolvat. Au existat și discontinuități, adică.

salturi prin care chimia s-a remarcat atât de puternic încă de pe vremea lui Dalton. Apoi, apropierea teoretică a soluțiilor cu compușii cei mai slabi, dar strict definiți, mi-a absorbit toată atenția și m-a forțat să dau întregii lucrări un caracter complet diferit de cel asumat la început ”(p. 387 din această ediție; detentea mea).

Cele două concluzii menționate mai sus au jucat un rol mult mai mare în dezvoltarea ulterioară a științei chimice decât a presupus autorul lor, ca să nu mai vorbim de majoritatea contemporanilor săi.

Conceptul de „puncte singulare” și „discontinuități” au stat la baza analizei fizico-chimice, care a înflorit datorită muncii persistente a lui N. S. Kurnakov și a școlii sale. Este binecunoscută utilitatea practică a analizei fizico-chimice, care a extins studiul diagramelor compoziție-proprietate la numeroase proprietăți ale sistemelor lichide și solide. Succesele multor ramuri ale tehnologiei chimice moderne, metalurgiei și, mai recent, tehnologiei de producere a substanțelor ultrapure se bazează în mare măsură pe dezvoltarea acestui domeniu.

Foarte semnificativă este și utilizarea pe scară largă a cantităților diferențiale, introduse pentru prima dată în știința fizică și chimică de Mendeleev. El scrie: „... studiul derivatelor este cauzat nu numai de utilitatea cunoștințelor lor pentru aplicarea practică, ci și de sarcinile cele mai importante ale întregului nostru studiu, deoarece forma diferențială în care dependența de ud. compoziția, în sine promite să ofere ceva mai mult decât studiul oud-ului în sine. greutăți sau volume sau volume specifice, ca funcții integrale, în care se ascunde o dependență, care poate apărea într-o formă diferențială cu claritate” (p. 671 din această ediție).

Ulterior, recunoașterea validității acestei prevederi s-a exprimat în utilizarea pe scară largă a cantităților modale parțiale, volumelor, capacităților termice, entalpiilor, entropiilor componentelor soluțiilor, iar astăzi a condus la descoperirea unui număr de caracteristici importante ale soluțiilor care sunt ascunse atunci când se iau în considerare proprietățile integrale. Ca exemplu, se poate cita cel puțin sistemul HNO_3-H_2O deja menționat. Curbe care exprimă pentru

dependența căldurilor de formare sau a capacităților termice ale acestor soluții de concentrație este neremarcabilă. În același timp, pe curbele care exprimă dependența de compoziția unor cantități precum capacități termice parțiale molare, entalpii molare parțiale relative sau entropii ale componentelor, toate modificările caracteristice ale sistemului apar cu o claritate excepțională[1].

Astfel puncte singulare și discontinuități pe cre-ds

Ecuațiile care exprimă dependența densității și compoziția soluțiilor, care sunt o caracteristică geometrică a legii rapoartelor multiple, i-au servit lui Mendeleev ca mijloc principal de fundamentare a teoriei soluțiilor sale. În același timp, convingerea sa persistentă în corectitudinea principalelor sale prevederi, în ciuda unor neconcordanțe, a făcut ca această metodă să fie fructuoasă și promițătoare în mâinile lui Mendeleev. Așa cum câteva încălcări în ordinea elementelor în creșterea greutății atomice (telur și iod, argon și potasiu, cobalt și nichel) nu au putut zdruncina credința fermă a lui Mendeleev în adevărul legii obiective pe care a descoperit-o, la fel a făcut și eșecul lui Pickering (Pickering). , 1891) în încercările de a dovedi existența hidraților în sistemul apă-anhidridă sulfurică

folosind metoda lui Mendeleev, criticile aduse lui Charly (Charpy, 1893) și altor autori cu privire la această metodă nu l-au putut face pe Mendeleev să-și piardă încrederea în corectitudinea fundamentală a învățăturii sale, ca un întreg. Natura soluțiilor, așa cum a înțeles el bine, s-a dovedit a fi mult mai complexă decât credeau gânditorii mai puțin profundi și curajoși. Și, așa cum a subliniat însuși Mendeleev (vezi p. 700 a acestei ediții), ar fi inutil să încercăm să stoarcem întreaga varietate de fenomene în soluții în cadrul unei metode metodologice de cercetare și a unui concept teoretic restrâns.
Se știe că Mendeleev a interpretat unele dintre punctele singulare pe care le-a descoperit ca o reflectare a anumitor compuși,

1 K. P. Mișcenko. Rezumate ale raportului la Conferința a VI-a despre chimia compușilor complexi 1-4 decembrie 1953. Academia de Științe a URSS, M., 1953. '

în timp ce acestea corespundeau amestecurilor eutectice. Descoperirea și explicarea soluțiilor azeotrope cu fierbere inseparabilă au condus în lucrările elevului său D. IL Konovalov și studentului acestuia din urmă M. S. Vrevsky la dovada că în acest caz formarea anumitor compuși nu are loc, deoarece compoziția acestor soluții se modifică cu presiunea si temperatura. Posibilitatea unor astfel de inconsecvențe a fost, fără îndoială, prevăzută de Mendeleev când a scris că, pentru a verifica fiabilitatea pozițiilor teoretice pe care le-a dezvoltat, este necesar să „luăm în considerare...” efectul temperaturii asupra modificării tipului de parabole care determină ritmul. greutățile soluției. . . să se asigure că influențele de acest fel, prin modificarea coeficienților parabolici, nu schimbă esența materiei” (p. 685 a acestei ediții). Independența poziției punctului singular față de temperatură, ca condiție indispensabilă pentru demonstrarea prezenței unei conexiuni, îi era clară.
Cu toate acestea, având în vedere cantitatea colosală de material și lipsa caracteristicilor politermice ale diferitelor sisteme, el, în mod natural, nu a putut acoperi toate exemplele posibile și ar putea face greșeli individuale. Dar aceste greșeli nu l-au împiedicat să dezvolte în mod consecvent doctrina soluțiilor, care nu numai că și-a păstrat semnificația până astăzi, dar a devenit și mai ferm stabilită în prevederile de bază descrise mai sus. În plus, trebuie subliniată încă o dată precauția lui Mendeleev însuși în concluziile sale. De exemplu, el scrie că coincidența punctelor singulare cu anumite compuși are loc „... dacă nu întotdeauna, atunci în multe cazuri” (p. 388 din această ediție).
Arrhenius în cartea sa „Teorii ale chimiei” (Arriienius, 1909) a dedicat un paragraf special problemei existenței hidraților în soluții, analizând în detaliu și obiectiv metoda Mendeleev și toate datele acumulate până în 1907 privind studiul diferitelor proprietăți. a solutiilor. El a ajuns la concluzia că atunci când se stabilesc hidrații ca anumiți compuși ai unei substanțe dizolvate cu apă, este necesară o abordare critică și precautǎ a rezultatelor experimentelor. Metoda folosită trebuie să fie theo

teoretic strict fundamentate și, în plus, se iau în considerare toate modificările posibile ale sistemului care nu sunt direct legate de

formarea compusului specific dorit. Într-adevăr, modificările stării și structurii solventului, impunerea mai multor echilibre paralele existente și alte fenomene pot masca efectul dorit în așa măsură încât concluzia din datele experimentale nu va corespunde realității. În special, principalele sisteme alese de Mendeleev (alcool etilic-apă și anhidridă sulfurică-apă) sunt, după cum știm acum, excepțional de complexe, iar modificările densității lor cu compoziția sunt cu siguranță asociate nu numai cu interacțiunea dintre componente, ci de asemenea cu încălcări ale structurii.componentele pure în sine atunci când sunt amestecate. Cu toate acestea, realitatea existenței hidraților H_2SO_4 și $H_2SO_4H_2O$ în soluție este recunoscută de Arrhenius și de cercetătorii ulterioare. Existența hidraților cu greutăți moleculare mari (de exemplu, $H_2SO_4150H_2O$, $2H_2SO_425H_2O$) este puțin probabilă. După cum scrie Arrhenius, „într-o natură anorganică, moleculele formate dintr-un număr foarte mare de atomi par a fi instabile” (Arrhenius, 1909, p. 39).

Toate. ceea ce s-a spus a condus la faptul că majoritatea contemporanilor lui Mendeleev au observat în principal doar o concluzie particulară a învățăturii sale - afirmarea prezenței hidraților în soluții, fără să-și dea seama de toată amploarea și profunzimea ei și fără a înțelege că o critică corectă a universalității a ideii de formare a hidraților nu respinge deloc această învățătură în ansamblu, ci, dimpotrivă, îi subliniază generalitatea și amploarea.

Doctrina soluțiilor lui Mendeleev nu și-a găsit o recunoaștere și aplicare largă pentru o lungă perioadă de timp, nici pentru motivul că în 1886 a apărut teoria osmotică a lui van't Hoff, iar în 1887 - teoria disocierii electrolitice a lui Arrhenius și au început ambele teorii. alaiul lor triumfal. Posibilitățile deschise pentru caracterizarea cantitativă a stării dizolvate ca urmare a aplicării cu succes de către Van't Hoff a legilor gazelor la starea dizolvată și

Teoria lui Arrhenius despre disociere electrolitică la soluții de electroliți, așa cum spunea, a relegat pe fundal interesul cercurilor largi de chimiști fizici în chimie într-o gamă largă de concentrații. A fost nevoie de o perioadă considerabilă de timp pentru eșecurile în încercarea de a aplica legi limitative la soluții medii și foarte concentrate pentru a forța interesul general să revină la ideea complexității interacțiunilor și a stărilor în soluții, adică la principalele prevederi. a învăţăturii lui Mendeleev. O răcire similară către o interpretare amplă a soluțiilor a fost observată în anii 20 ai secolului nostru, când majoritatea chimiștilor fizici au fost duși de cap de dezvoltarea teoriei soluțiilor diluate de electroliți de Debye și Hückel.

5

Mendeleev a avut o atitudine diferită față de teoriile lui van't Hoff și Arrhenius care s-au dezvoltat în timpul vieții sale.

Primul dintre ele l-a acceptat cu satisfacție și, care subliniază încă o dată amploarea opiniilor sale asupra soluțiilor, nu a considerat-o contrară acestor opinii. Încă din 1884, adică cu doi ani înainte de publicarea lucrării lui van’t Hoff, Mendeleev a subliniat că în soluții diluate „un corp dizolvat este la fel de dispersat în solvent precum un gaz în spațiu” (p. 524 din acest articol). ediție). Și mai târziu scrie: „Orice ar fi cauza dizolvării, este în orice caz un fenomen de împrăștiere a materiei, iar acest lucru este cel mai vizibil în

soluțiile slabe. Substanța din ele este dispersată, ruptă în particule și, în acest fel, este similară cu a fi transformată în vapori. La început, așa cum am menționat deja (§ 69), van't Hoff a demonstrat această idee în cel mai excelent mod prin paralelismul presiunii osmotice cu presiunea gazoasă. Răspândite sau izolate de acțiunea reciprocă, particulele unei substanțe trebuie, fie în soluție, fie în perechi, să aibă proprietăți care depind în mod clar de greutatea sau masa lor. Volumele de particule în vapori se formează și sunt aceleași. Așa ceva trebuie să aștepte în soluții și cu atât mai mult

cel puțin particulele sunt mai îndepărtate sau soluția este diluată. Prin urmare, greutățile particulelor ar trebui să afecteze densitățile soluțiilor, în special a celor diluate, iar derivata la p = 0, sau A, exprimă densitățile celor mai diluate soluții. . . relațiile sunt complexe, trebuie investigate, acumulând fapte ponderate și verificate” (p. 815 din această ediție). După tot ce s-a spus mai sus, aceste cuvinte nu au nevoie de comentarii.

Atitudinea lui Mendeleev față de teoria disocierii electrolitice s-a dezvoltat diferit. Este suficient de caracterizat de lucrarea sa „Note despre disociarea soluților” citată în această colecție, publicată în 1889 (vezi p. 1095 a acestei ediții) și „Adăugiri” la textul „Fundamentals of Chemistry”.1 Mendeleev a considerat în general. această teorie să fie inadecvată De fapt, el chiar credea că împiedică dezvoltarea teoriei soluțiilor, dar a văzut utilitatea acesteia în stimularea cercetării experimentale. La prima vedere, poate părea ciudat că Mendeleev a reacționat atât de negativ la ideile despre disocierea electrolitică, deși acestea nu contrazic în esență abordarea sa dinamică a soluțiilor. El a exprimat chiar ideea că „... în istoria științei noastre, ipoteza disocierii electrolitice va ocupa în cele din urmă același loc care i-a aparținut mult timp flogistului.”1 2

Ni se pare că motivele unei astfel de atitudini a lui Mendeleev față de teoria lui Arrhenius au fost următoarele: în primul rând, am văzut deja cât de precaut a fost chiar și cu privire la concluziile sale, fundamentate de multe date experimentale. Desigur, tânăra teorie a disocierii electrolitice, care încă acumula doar confirmări experimentale, trebuie să-i fi părut mai mult o ipoteză pur speculativă decât o certitudine. În al doilea rând, teoriei moderne Mendeleev a soluțiilor electrolitice nu aveau principalele trăsături caracteristice învățăturilor sale - recunoașterea inevitabilității formării compușilor cu un

1 Fundamentele Chimiei, vol. 1. Ed. 13, 1947, p. 400-401, 538-540.
2 Vezi, de exemplu: Fundamentals of Chemistry. Ed. 8, Sankt Petersburg, 1905, p. 437.

solventul în timpul dizolvării, interacțiunea acestor compuși cu restul masei de solvent și dinamica tuturor acestor procese. Dacă Mendeleev ar fi trăit încă zece ani, ar fi fost, fără îndoială, convins că dezvoltarea teoriei soluțiilor electrolitice nu numai că nu a contrazis învățătura lui, ci, dimpotrivă, i-a dat o nouă confirmare. Introducerea de idei despre solvatarea ionilor, caracteristicile termodinamice ale acestor procese, stabilirea dinamicii complexelor de solvat care schimbă molecule de apă cu masa de apă neinclusă în ele, dezvoltarea

rapidă a chimiei compușilor complecși ionici în soluții – toate acestea au întărit și dezvoltat teoria lui Mendeleev. Teoria soluțiilor electrolitice a stat pe o bază solidă și a primit o perspectivă încrezătoare pentru îmbunătățirea ei numai după ce a fost fertilizată conștient sau inconștient de ideile lui Mendeleev.
Acesta este rezultatul acestei lucrări uriașe, consecvente și intenționate. Ar fi potrivit să încheiem scurta sa trecere în revistă cu propriile cuvinte ale lui Mendeleev: „... teoria soluțiilor este încă departe. Este necesară testarea diferitelor ipoteze, iar a mea este una dintre posibile, care acum mi se pare cea mai capabilă să satisfacă stocul de date existent. . . O soluție exactă și neîndoielnică poate fi livrată doar prin munca combinată a multora, sub influența unor ipoteze mai mult sau mai puțin dezvoltate, de la care trebuie dezvoltată teoria soluțiilor. Ea le va prezice proprietățile” (p. 381 din această ediție; detentea mea).
Aceste cuvinte, impregnate de modestia unui geniu, conțin, parcă, o mărturie pentru generațiile viitoare de cercetători.

LITERATURĂ
Brodsky O. I. Teoria evoluțiilor lui D. I. Mendeleev. Buletinul Academiei de Științe a RSS Ucrainene, nr. 3 (131), 49, 1947.
Walden P. I. Despre lucrările lui D. I. Mendeleev cu privire la problema soluțiilor. ZhRFHO, 41, 58, 1908a; Proceedings of the 1st Mendeleev Congress of 1907, St. Petersburg, 1909; Știință și viață, partea a III-a. NKhTI, Pgr., 1921a.
(Walden P.) W al den. PDI Mendeleew. Ber., 41, 4719, 19086.
Walden P. I. În memoria lui D. I. Mendeleev. Știință și viață, partea a II-a. NKhTI, Pgr., 1919.
Walden PI Teorii ale soluțiilor în succesiunea lor istorică. Pe. H. P. Strahov, ed. M. A. Bloch, NKhTI, Pgr., 19216.
Gorbaciov SV Lucrări ale lui DI Mendeleev despre teoria soluțiilor. sat. „D. I. Mendeleev - marele chimist rus, ed. A. F. Kapustinsky. Bufnițe. știință, M., 1942.
Dobrotin R. B. Iluminarea învățăturilor lui D. I. Mendeleev asupra soluțiilor din literatură. Știri. Leningrad. univ., nr. 2, 151, 1955.
Izmailov N. A. Teoria soluțiilor de la D. I. Mendeleev până în zilele noastre. Din istoria chimiei domestice. Ed. Harkov. stat Univ., 1952.
Kistyakovsky VA Teoria disocierii electrolitice a lui Arrhenius și evoluția chimiei moderne. Ed. Academia de Științe a URSS, L., 1929.
Kurikov N. S. Puncte singulare ale lui D. I. Mendeleev în studiul soluțiilor. V. carte: „Introducere în analiza fizico-chimică. Ed. 4, Ed. Academia de Științe a URSS, M., 1940, p. 179.
Nikolsky B.P. Lucrări ale chimiștilor ruși despre teoria soluțiilor. Știri. Leningrad. univ., nr. 1, 67, 1946.
Pogodin S. A. Semnificația cercetării lui D. I. Mendeleev în domeniul soluțiilor pentru dezvoltarea analizei fizice și chimice. Izv. Sectoare de Fiz.-Chim. Analiză, 18, 247, 1949.
Storonkin A. V. și Dobrotin R. B. O scurtă prezentare a învățăturilor lui D. I. Mendeleev despre soluții. Știri. Leningrad. univ., 2, 157, 1955.
Usanovich M. I. Opiniile lui D. I. Mendeleev și D. P. Konovalov asupra soluțiilor electrolitice și critica teoriei Arrhenius. Materiale pe 72

istoria chimiei domestice. sat. rapoarte la Prima Conferință Unisională de Istoria Chimiei Interne, 12-15 mai 1948, Ed. Academia de Științe a URSS, M., 1950.
F a ɵ rshtein M. G. D. I. Mendeleev și chimia fizică. Uh. aplicația. Ki-shinevsk. stat ped. Inet., 3, 3, 1955.
Chugaev L. A. D. I. Mendeleev. Viața și activitatea. NKhTI, Leningrad, 1924 < Opiniile lui Shternina EB Mendeleev asupra naturii soluțiilor. Priroda, nr. 3, 78, 1944.
Shterna E. B. Teoria soluțiilor lui D. I. Mendeleev. Izv. Sectoare de Fiz.-Chim. Analiză, 18, 231, 1949.
Arrhe.nius S. Theorien der Cheniie. 2 Aufl., Leipzig, 1909.
Berthelot M. Essai de mécanique chimique fondee sur la thermochimie, or. II. Paris, 1879.
Charpy G. Untersuchungen über die Salzlõsungen. Arc. ph., 29 (5), 1893; ref.: Zs. ph. Ch., 12, 394, 1893.
PickeringS. U. Verhandlungen über die Théorie der Losungen. Die gegen-wartige Lage der Hydrattheorie der Losungen. Zs. ph. Ch., 7, 378, 1891.
Prout JL Recherches sur le cuivre. Ann. Chim., 32, 26, 1800.
T h o rj) e TF Eseu de chimie istorică. Ed. 4, Macmillan, Londra, 1923.
Tilden W.A. Mendeleew Memorial lecture. J. Ch. Soc., 95, 2777, 1909.
Portretul lui D. I. Mendeleev, atașat articolului, datează din 1887, adică până când a fost publicată lucrarea „Investigarea soluțiilor apoase prin greutate specifică”.

NOTE
Despre combinația de alcool cu apă
Publicat conform primei ediții (Sankt. Petersburg, tip de parteneriat „Oficiul public”, 1865). O parte a ediției a avut următoarea pagină de titlu: Discurs despre combinația alcoolului cu apa, prezentată Facultății de Fizică și Matematică a Imp. Universitatea din Sankt Petersburg D. Mendeleev pentru a obține gradul de doctor în chimie. SPb., tip. parteneriat „Oficiul public”, 1865.
Publicat în „Lucrările” lui D. I. Mendeleev (vol. IV, Khimteoret, Leningrad, 1937, p. 1).
Intrarea lui D. I. Mendeleev în „Lista lucrărilor mele”: „A [disertația] a fost făcută în spiritul gândurilor care mă pătrunseseră de mult. Nu pot spune că am fost mulțumit de tot ce am făcut atunci (vezi nr. 148), dar totuși, nici acum nu sunt convins că contracția nu depinde de formarea unui anumit compus. Dacă ar fi mult timp, ar merita să repet această lucrare cu mijloacele pe care le am acum (1899) în Camera Principală de Măsuri și Greutăți ”(Arhiva lui D. I. Mendeleev, p. 91). Nr. 148 menționat mai sus între paranteze se referă la "Investigarea soluțiilor apoase prin greutate specifică" (1887).
1 (pagina 18). O parte a vasului se umple cu primul lichid (greutatea lui este Pχ — P), apoi se adaugă al doilea lichid (greutatea soluției este P2 — P).
2 (pagina 19). Derivarea ecuației (IX) (după metoda folosită de obicei de D. I. Mendeleev):
.Ç- P -P2-Λ.
V P3~'V
S + a(S) =
P2-Pι + 2α (P)
Pz-P^2a(V).
_ P2 - Pi + 2a (P) _ P2 - P] _ p3_P1_2a(V) Pz-Pf
72*

_ [Λ> - Λ + 2α (P)] (P3 - Pi) - (P2 - P,) [P3 - Px - 2a (K)] IL.-L-
Za^HPz-Pi)
(^2-/,i)(P3-Pi) + 2a(P)(P3-P1)-(P2-Pi) (P3-Pi) + 2a(R)(P2-Pt) (Λ>-Λ) 2
_ 2a (P), 2a (G) (P2-P1)
Pz-Pi (Pз-Pi)2
= ^) + ^ = 4[a(P) + ia(F)I.
Ținând cont de bătăile dependenței. greutate pe temperatură
= (P) + Sa(V)] + Ka(t).
(IX)
3 (pagina 31). La derivarea ecuației (XII).
Să transformăm (XI) prin extinderea parantezelor:
P2-P3 + ^(P2-P3-^^)'
Împărțind termen cu termen numărător la numitor, obținem:
Omitând expresia e ZP2 - P3 - 2 - j în numitorul celui de-al doilea termen din cauza micii în comparație cu P2 - ^3> obținem:
£ ___________Λ —pz_________+ e(P1~Pz) (t~w)
Pr-P3 + e(P2-P3)(1_^ P2-P3
Împărțim numărătorul la numitor în primul termen, limitându-ne la termenii care concluzionează e în primul grad:
5 » Pз _ (Λ-Pз) e (i _ Π + Pi^Pз e (± _ ±\ =
P2-P3 (P2-P3) la νΓρ2-ρ3 \sn)
^Pi^Ps
P2-P3
^M4r-i p¿-p3 U

de unde pe baza expresiei (X)
punând -^1 1, obținem:
ó' = ó'1 - e(1 - o1).
4 (pag. 73). Adică imediat după scoaterea de pe foc, cât încă fierbe.
5 (pag. 129). Amestecul azeotrop de alcool etilic cu apă, care corespunde minimului de pe curba de dependență a punctului de fierbere de compoziție, conține 4,5% apă și fierbe sub presiune atmosferică la 78,1 ° G. Când amestecurile cu un conținut mai mic de apă sunt fierte , punctele de fierbere devin mai mari, iar conținutul de alcool din reziduu crește.
În consecință, un amestec azeotrop de alcool etilic cu disulfură de carbon, care fierbe la 42,4°C, conține 91% disulfură de carbon.
Alte declarații ale lui DI Mendeleev despre fenomenul azeotropismului sunt dedicate întrebării dacă un amestec dintr-o compoziție azeotropă este un compus chimic. Deci, el scrie despre distilarea unei soluții apoase de acid azotic: „... la această temperatură [123 ° C], un compus de acid azotic cu apă este distilat, aproape corespunzător compoziției 2HNO33H2O. . . Aici avem o tranziție de la categoria anumitor compuși chimici la cei nedeterminați. . ." (Fundamentals of Chemistry, Part I, Ch. XIII, Ed. 1, 1869-1871, p. 441; Soch., vol. 13, Izd. AN SSSR, M.-L., 1949, p. 425). „Principalul lucru care face ca anumiți compuși din acizii în fierbere constant să fie recunoscuti este o scădere a elasticității” (Fundamentals of Chemistry. Ed. 5, 1889, suplimentul 60; Soch., vol. 4, Himteoret., L., 1937, p. . 455). „Modificarea compoziției soluțiilor cu fierbere constantă cu o modificare a presiunii poate fi reprezentată după cum urmează. Corpul A, fiind gazos

sau ușor volatil, dă cu o anumită cantitate de apă n H_2O un anumit compus complex AnH_2O, care este stabil până la o temperatură r° mai mare de 100°. La această temperatură, se descompune în două corpuri A și H_2O. Ambele fierb sub presiune obișnuită sub t° și, prin urmare, la t° sunt distilate și recombinate în receptor. Dar dacă o parte din corpul lui An H_2O s-a descompus sau a fost descompus, o parte din lichid rămâne încă în vas, necompusă, care poate dizolva parțial unul dintre produșii de descompunere și, în plus, într-o cantitate care variază în funcție de presiune. și temperatură și, prin urmare, soluția va avea o compoziție ușor diferită la presiuni diferite ”(Fundamentals of Chemistry, ediția a 8-a, 1906, addendum 78, p. 440; ediția a 13-a, vol. 1, literatura chimică de stat NTI, Moscova-Leningrad, 1947, p. 406).
Un sistem azeotrop are proprietățile unui sistem monocomponent, deoarece echilibrul său este caracterizat de o ecuație suplimentară (egalitatea compozițiilor fazelor lichide și gazoase). Pentru p = const. un astfel de sistem este invariant. Când presiunea se schimbă, se schimbă atât punctul de fierbere, cât și compoziția.

amestec azeotrop. Prin urmare, este imposibil * să se explice modificarea compoziției amestecurilor azeotrope la diferite presiuni prin orice transformări ale unui compus chimic.
6 (pag. 166). La 0° în instrumentele D și E (vezi pagina 164).
7 (pag. 172). În ecuația (XXIV) și altele similare, semnul minus din fața rădăcinii pătrate este omis, deoarece se găsește cea mai mare valoare de eroare "
8 (pag. 194). D. I. Mendeleev a acordat o mare importanță metodei de interpolare conform lui P. L. Cebyshev și s-a considerat unul dintre puținii care au stăpânit această metodă. În memoriile lui O. E. Ozarovskaya, se face următoarea remarcă: „Trebuie să netezim seria de observații. Vă rugăm să rețineți că ți-a dat formulele de netezire ale lui Schiaparelli. Acest lucru nu este suficient. Avem nevoie de metoda Chebyshev. Puțini o dețin. În afară de mine, poate mai sunt cinci oameni în Rusia” (D. I. Mendeleev după memoriile lui O. E. Ozarovskaya, Ed. „Federația”, M., 1929, p. 34).
9 (pag. 214). O parte a ediției tezei „Despre combinația alcoolului cu apă” a fost însoțită de următoarele „Regulamente”, care acoperă unele aspecte neacoperite în teză. „Prevederile” sunt publicate în „Lucrările” lui D. I. Mendeleev (vol. 4, Khimtoret, L., 1937, p. 151). Primele patru prevederi (paragrafe) se referă direct la învățăturile lui D. I. Mendeleev despre soluții. Ei subliniază ideea că nu există o diferență puternică între soluții și compuși chimici.
Despre aceste „Dispoziții”, D. I. Mendeleev a scris în „Lista lucrărilor mele: „Dispoziții pentru susținerea (31 ianuarie 1865) a tezei sale de doctorat“ Despre combinația alcoolului cu apă. în special în Fundamentele chimiei" (Arhiva de D. I. Mendeleev, p. 60). Vezi şi pp. 1100-1104 din această ediţie.
Reguli
„Pentru dezvoltarea unei teorii mecanice a fenomenelor chimice, este necesar în primul rând să studiem compușii chimici nedeterminați, influența maselor și fenomenele care însoțesc reacțiile chimice.
„Este posibil să se distingă doar amestecarea mecanică de amestecarea moleculară și nu este fundamental să se subdivizeze pe acesta din urmă în chimic și fizic.

„Formarea anumitor compuși chimici este o formă particulară de amestecare moleculară.
„Compușii chimici nedeterminați, cum ar fi soluțiile, nu pot fi separați clar de anumiți, sau așa-numiții compuși chimici adevărați. Compușii de silice nu sunt săruri, ci sunt legați de oxizi în același mod în care aliajele sunt legate de metale.
„Chimia nu oferă niciun motiv să acorde o importanță reală metodei atomice de studiere a fenomenelor moleculare.

„Conceptul de limita compușilor chimici sau conceptul modern de atomicitate a elementelor poate fi considerat ca o dezvoltare a viziunii tipice a lui Gerard.
„Natura diferită a hidrogenului din compuși depinde în primul rând de elementele cu care este asociat.
„Conceptul de reziduu de apă HO (hidrogen 1, oxigen 16) este la fel de real ca și conceptul de metil SP3 (carbon 12), clor etc.
„Adăugarea de oxigen are un caracter dublu.
„Până acum, un singur tip de adăugare și eliberare de dioxid de carbon este bine cunoscut pentru compușii organici și pot exista cel puțin doi.”
Prelegeri despre chimia soluțiilor
■ Soluţii
Publicat conform ediției litografice „Un curs de chimie teoretică, citit în 1873/74 de profesorul D. I. Mendeleev” (Sankt. Petersburg, litografia de A. Ikonnikov, partea Sankt Petersburg, str. Ropshinskaya, nr. 15, 1875).
Publicat în „Lucrările” lui D. I. Mendeleev (vol. IV, Khimteoret, Leningrad, 1937, p. 225).
Intrarea lui D. I. Mendeleev în „Lista lucrărilor mele”: „Din cursul J de chimie teoretică, citit în 1873/74. D. M. St. Petersburg. Universitatea (produs, se pare, de Krupsky), 1875 (litografie). Deși inscripția mea este pe foi, nu le-am citit, ci am făcut o inscripție, deoarece era necesară pentru formalitățile de cenzură ”(Arhiva lui D. I. Mendeleev, p. 91).
10 (pag. 227). Datele Carius date în text despre creșterea solubilității oxigenului în alcool etilic cu creșterea temperaturii nu sunt exacte. Dependența coeficientului de absorbție Bunsen de temperatură în acest caz este exprimată (prin ecuația (W. Timofejew, Zs. ph. Ch., 6, 141, 1890):
a = 0,23370 - 7,47. 10"^ -f- 3,29 10"M.
Pe măsură ce temperatura crește, scade o.
Iată câteva observații suplimentare ale lui D. I. Mendeleev cu privire la solubilitatea gazelor în lichide:
„Când este încălzit, solubilitatea unui gaz scade. . .
„Unele substanțe gazoase sunt capabile să se combine cu apa și să fie absorbite, prin urmare, de aceasta, nu conform legilor solubilității gazelor, ci datorită atracției chimice sau datorită formării unei combinații chimice puternice de apă cu gaz .. 0
„Dacă solubilitatea variază în funcție de natura gazului, atunci se schimbă și cu natura lichidului. . . oxigenul se dizolvă mult mai mult în alcool decât în apă. . .

„Numai în câteva cazuri solubilitatea nu se modifică cu temperatura; astfel, de exemplu, solubilitatea oxigenului în alcool nu se modifică, variind de la 0 la 25°. În mod obișnuit, solubilitatea gazelor în apă și alte lichide scade odată cu creșterea temperaturii la aceeași presiune” (Fundamentals of Chemistry, Part I. Ed. 1, 18 (^ 9-1871, pp. 138, 139, 146; Soch., v. 13, Editura Academiei de Științe a URSS, 1949, p. 142, 143, 148, 149).
„Pe măsură ce temperatura crește, solubilitatea unui gaz scade din cauza creșterii presiunii gazului dizolvat în lichid” (p. 292 a acestei ediții).
11 (pag. 228). În dispozitiv, tubul în formă de Cf a servit drept manostat.
PV PiKi
12 (pag. 231). -γθo" și „760" „ volume de gaz reduse la o presiune de 760 mm;
ahPr
V— vi = „γθθ” este volumul de gaz absorbit sub presiunea Pt, redus la o presiune de 760 mm.
13 (pag. 243). Mai târziu („O notă despre disociarea solutelor”, vezi p. 1095 din această ediție) D. I. Mendeleev a subliniat că „reducerea moleculară. . . pentru o sare anhidră va fi în soluții slabe egale cu reducerea moleculară pentru orice hidrat al aceleiași sare. Prin urmare, metoda de scădere a punctului de îngheț nu poate dovedi existența unui hidrat în soluție.
De remarcat că, potrivit lui Rüdorf, scăderea punctului de îngheț, indiferent de concentrație, este proporțională cu greutatea sării dizolvate în aceeași cantitate de apă (100 g). D. I. Mendeleev a subliniat ulterior că o astfel de independență nu există: „Trebuie remarcat că legea proporționalității (între reducere, conținut și compoziție) se dovedește a fi în general doar aproximativă și se aplică numai soluțiilor slabe” (Fundamentals of Chemistry. Ed . 5, 1889, addendum 49; Soch., vol. 4, Himteoret, L., 1937, p. 447).
14 (pag. 247). D. I. Mendeleev nu a considerat diferența dintre un compus chimic și un eutectic ca fiind stabilită cu precizie și a fost înclinat să creadă că punctul eutectic ar putea corespunde formării unui compus chimic. El și-a exprimat această idee chiar înainte de a citi „Cursul de chimie teoretică”. Deci, de exemplu, într-un extras din procesul-verbal al ședinței Societății Ruse de Chimie din 6 noiembrie 1868, p. 3, citim: „D. Mendeleev a raportat o notă preliminară cu privire la certitudinea compozițiilor soluțiilor saturate limitative, care este deosebit de ușor de observat pentru sărurile de sodiu. Raportul cota dintre cantitatea de apă și sare există pentru punctul de topire al sărurilor. Deci, sarea de masă dă la -23 ° o soluție de NaC110H2O, sarea Glauber și sodă formează la 34 ° soluții de Na2SO410H2O și Na2GO310H2O ”(ZhRHO, 7, numărul 1, 9, 1869, ședința prot. RHO 6 noiembrie 1869) . A repetat același gând, aproape 40 de ani mai târziu, în cea de-a opta ediție a Fundamentals of Chemistry:

„... între acțiunea fizică moleculară și cea chimică, chiar și între compararea mecanică a particulelor și interacțiunea lor chimică, există toate grade posibile și diferite de tranziție, iar criohidrații (precum și soluțiile în general) aparțin numărului lor și, prin urmare, Aștept cele mai mari roade științifice nu numai de la aplicarea concepțiilor fizice la chimie, ci și de la indicațiile manifestării forțelor chimice

în acte de fenomene parțiale de ordin fizico-mecanic. Trebuie să vină o înțelegere mondială între concepte care sunt încă împrăștiate. În studierea căldurii degajate în timpul formării aliajelor de Na cu K, Joanni (1887) a recunoscut un aliaj cu compoziția NaK_2 ca fiind cea mai fuzibilă și cea mai eliberatoare căldură, pentru un anumit compus (topire la -12,5 °), iar în 1901 N. S. Kurnakov și N. A. Pushin, studiind punctele de topire, au arătat că aliajul NaK_2 se topește de fapt mai puțin decât toate celelalte aliaje de Na cu K și au ajuns la concluzia că există doar un punct criohidrat sau eutectic și nu există un compus definit, așa cum pentru criohidrati. Punctul de vedere asupra punctului criohidrat (în soluții) sau eutectic (în aliaje) se reduce, urmând Le Chatelier și colab., la următoarele. Imaginează-ți o soluție sau un aliaj de substanțe simple sau complexe A și B și invers. De la adăugarea lui B la A, punctul de topire al acestuia din urmă scade cu atât mai mult, cu cât se adaugă mai mult B, chiar dacă B s-a topit mai mult decât A - la fel cum temperatura de formare a gheții în soluții scade din dizolvarea unei săriri. Dar același lucru se întâmplă și din adăugarea lui A la B (de exemplu, când staniul este topit cu plumb), doar în primul caz L este eliberat în formă solidă, în al doilea B, adică ceea ce predomină. Evident, trebuie să existe o astfel de proporție între A și B, la care temperaturile în scădere vor coincide, apoi în aliajul solidificat vor fi atât A, cât și B. Această temperatură corespunde punctului eutectic și este recunoscută ca un amestec, și nu o combinație a lui A cu B. Neavând îndrăzneală să vorbesc în cele din urmă și în general (probabil, există cazuri diferite), cred că studierea ulterioară a acestui subiect va lumina câteva aspecte ale teoriei soluțiilor ”(Fundamentals of Chemistry. Ed. 8, 1906, supliment 77, p. 439; Ed. 13, vol. 1, Literatura chimică NTI de stat, M.-L., 1947, p. 405).

„Conform conceptelor la care mulți aderă acum, anumiți compuși corespund doar temperaturilor mai ridicate, în timp ce cei mai mici sunt amestecuri eutectice. Dar aici, ca și în multe alte cazuri (în special în aliajele metalice), aceste puncte se încadrează pe substanțe care reprezintă o anumită compoziție parțială (simple). Prin urmare, din partea mea, cred că punctele eutectice (punctele de topire inferioare), dacă nu întotdeauna, atunci în multe cazuri, corespund unei stricte definiții a compoziției și simplității raporturilor în numărul de particule, ca și în cazul compușilor definiți reali. Motivul pentru aceasta ar trebui căutat în dependența tuturor proprietăților fizice și mecanice de forțele și relațiile care determină interacțiunea chimică, adică de masa particulelor chimice active. Dacă între

doi compuși specifici având max. í, trebuie să existe undeva o compoziție cu min. d, atunci, în opinia mea, cel mai probabil este de așteptat la un anumit raport simplu între numărul de particule ale substanțelor formate, deoarece toate proprietățile lor trebuie să fie în legătură cu greutatea lor parțială. Acesta este spiritul tuturor învățăturilor chimice de la întărirea conceptelor de atomi, particule, periodicitatea elementelor etc. (Fundamentals of Chemistry. Ed. 8, 1906, supliment 542, p. 708; Ed. 13, v. 2, State NTI chemical literature, M.-L., 1947, p. 530).

15 (pag. 248). Nu aveți nevoie de „capacitate de căldură”, ci de „căldura de fuziune”.

16 (pag. 251). Există evident inexactități în calculele lui Wulner.
Textul spune:
„Pierderea fermității
pereche (mm) 12.124.844.562.4
% con 10203040
%KOH2H2O 1737.669.988.1"
În loc de numere de pe ultima linie ar fi trebuit să fie:
16.432.849.265.6
Reducerea presiunii vaporilor (indiferent de calculul pentru sare anhidră sau hidrat) este aproximativ proporțională cu conținutul de sare. Prin urmare, este tânără și nu poate indica formarea unui hidrat (vezi p. 1156). Acest lucru poate fi arătat folosind metoda lui D. I. Mendeleev (vezi „Notă despre disociarea substanțelor dizolvate”, p. 1095 din această ediție).
Să presupunem că soluția conține o anumită cantitate de hidrat, iar acesta din urmă (') se descompune în sare și apă sau (") se păstrează sub formă de molecule întregi.
Pe baza legii lui Raoult, pentru soluțiile neideale avem:
PÌ==/iPoiNi și Pi = 7Í'poini
(Pi este presiunea de vapori a soluției, ρθι este presiunea de vapori a apei la aceeași temperatură, Ţi este coeficientul de activitate a apei, Ni este fracția molară a apei. Primele se referă, respectiv, la cazurile indicate).
La dizolvarea a 16,4 g de KOH 2H2O in apa avem in solutie in cazul (') 10 g de sare anhidra si 90 a de apa iar in cazul (") 16,4 g de hidrat si 83,6 g de apa.
Apoi
90 83J5
, ,I8-,1 „ " "P 181
Pi - 71PO190 10 - LA)i 1.0357 si Pi~71*01 83.616.4 - 7iPoi 1.0383'
18 +56T18+92.1
Pi 7¡
de unde —— = —— 1,0025.
Pi ïι
Biblioteca „Runivers1”
NOTE
1147
Intr-o solutie suficient de diluata 1 si apoi p \ p "2. vi
În concentrat, de exemplu, 40% (prin sare anhidră) KOH
R2
Din aceste calcule se poate observa că, în domeniul de aplicabilitate al legii lui Raoult, este imposibil să se distingă o soluție de hidrat de o soluție de sare anhidră prin presiunea vaporilor.
b
In solutii concentrate - din diverse motive, intotdeauna de la -7i diferă de unitate, prin urmare, nu se știe la ce anume să se atribuie valoarea presiunii măsurate a vaporilor de saturație. (Vezi și notele [631 și [64]).
17 (pag. 253). După Rüdorf, punctul de îngheț scade (vezi p. 243) T = -$y (y este cantitatea de sare din 100 g apă, β este constanta sării). Creșterea punctului de fierbere al unei soluții care conține același coli
Cantitatea din aceeași sare ar trebui să fie t = 105α - . M de la pagina 243 este același cu y de la pagina 252.
La

Presupunând că T = t, aflăm că (pentru a; = 100) - $y = 105a - , de unde pentru y = i, β - -1,05α.
În text, semnul minus din formula (II) este incorect, iar formula y este scrisă incorect.
Rudorff: ţ = ^- (în loc de T-- $y).
Relaţia dintre a şi β poate fi obţinută prin următorul invers - R Y
Som: din formula (I) rezultă că ——— = a —. În baza legii Po - P
Raoult, ——— = N2 (N2 este fracţia molară a solutului). Prin urmare, a ~ = N2t şi pentru x = 100 obţinem = ^2'
BT2
Scăderea punctului de îngheţ al apei este egală cu ΔT = -y - N2 ~ 1057 V2 (R este constanta gazului, T şi λ sunt temperatura şi, respectiv, căldura moleculară de topire a gheţii). După Rüdorf, ΔT = T = - $y 105/V2. În acest caz
α β
ÍÕÕ^-ÍÕ5 şi β = -1-05α·
Biblioteca „Runpverse”
1148
APLICAŢII
În soluţiile diluate de neelectroliţi, valorile lui a sau β sunt constante pentru aceeaşi substanţă la diferite concentraţii; în aceleaşi soluţii de electroliţi, acestea depind de concentraţia pentru aceeaşi substanţă.
18 (pag. 262). La derivarea formulei finale, se presupune că d = ï şi S == 1 „şi că erorile a (S) şi a(d) sunt de asemenea egale” (vezi pagina 19)
În acest caz
d(C) = d(S) [p(4 -1) +100 + ÿ-] + 3(p) S(y-1) = <? (5) (100 + p), de unde, după înlocuirea valorii q(o1), se obţine expresia finală q(C). În lucrarea „Despre combinaţia alcoolului cu apă”, în loc de d (S) şi d (C) au existat un (S) şi un (C).
19 (pag. 270). Dispozitivul descris este un stalagmometru.
Prelegeri de Chimie Generală
Publicat conform unei ediţii litografiate, care este în legatură generală cu „Prelegeri de chimie agricolă” 1880/81 (găsită în biblioteca Cursurilor superioare pentru femei, Bestuzhevskikh). Pagina de titlu şi data publicării Cursurilor de chimie generală nu au fost păstrate. Pe fiecare foaie se află semnătura lui D. I. Mendeleev, pe foi separate - note: Litografia lui S. N. Stepanov, Sredn. Meshchanskaya, 12.
Publicat în „Opere colectate” lui D. I. Mendeleev (vol. 15, Editura Academiei de Ştiinţe a URSS, L.-M., 1949, p. 355).
În total, ediţia litografiată conţine 15 prelegeri complete şi începutul celei de-a XVI-a. Problema soluţiilor este discutată în Cursurile VI şi VII.
În „Lista lucrărilor mele” nu există nicio înregistrare a lui D. I. Mendeleev despre aceste „Prelegeri”.
Prelegeri de chimie teoretică
Publicată conform ediţiei litografice a Prelegerilor de chimie teoretică susţinute la Cursurile superioare pentru femei de către prof. Mendeleev” (Ed. stenografică, Sankt Petersburg, litografia Gribova, latura Sankt Petersburg, B. Pr., Nr. 23, 1886-87).
Publicat în „Opere colectate” lui D. I. Mendeleev (vol. 15, Editura Academiei de Ştiinţe a URSS, L.-M., 1949, p. 441).
În total sunt 15 prelegeri, chestiunea soluţiilor este discutată în prelegerile VI-XII. Începutul prelegerii a VI-a este dedicat legii

periodice și analizei cercetării lui Rydberg asupra elementelor pare și impare.
Intrarea lui D. I. Mendeleev în „Lista lucrărilor mele”: „Am citit-o din nou când a murit Butlerov. Nu știu care este înregistrarea, dar am vrut să fiu popular” (Arhiva lui D. I. Mendeleev, p. 97).

20 (pag. 278). Măsurătorile valorilor absolute ale energiei nu au devenit posibile după stabilirea scalei de temperatură absolută.
21 (pag. 280). DI Mendeleev pornește aici din ideile sale despre starea electroliților în soluții (vezi p. 1095).
22 (pag. 283). Staniul, numit amorf, este staniu alb într-o stare instabilă, deoarece temperatura de tranziție de la staniu alb la gri (cristal II -> cristal III) este de 18 ° C.
23 (pag. 305). D. I. Mendeleev limitează conceptul de soluție. După ce a exclus amestecurile de gaze din acest concept, el se oprește asupra chestiunii formării soluțiilor. „Soluțiile sunt lichide, acelea în care cel puțin una .... din substanțele constitutive este lichid atunci când se formează o soluție” (p. 307 din această ediție), adică la o temperatură la care există o soluție (cf. . . mai jos pe aceeași pagină o discuție despre o soluție de sodiu și potasiu). Acest lichid „poate fi adăugat la nesfârșit”, după ce a adăugat „desigur, .. . se instalează uniformitatea perfectă” (pp. 308, 397).
Ulterior, D. I. Mendeleev a caracterizat din nou „diferența dintre un solvent și un corp dizolvat. În primul rând. . . puteți adăuga o cantitate infinită și totuși soluția se va dovedi întotdeauna uniformă, iar corpul dizolvat poate lua doar o proporție determinată de saturație ”(Fundamentals of Chemistry. Ed. 5, 1889, suplimentul 20; Soch., vol. 4, Himteoret, L., 1937, p. 424).
24 (pag. 305). Vezi nota despre azeotropi. 5.
25 (pag. 306). D. I. Mendeleev nu era conștient de posibilitatea cristalizării soluțiilor solide, deși încă din 1869 a subliniat transformări în sticla solidificată: „Din ceea ce s-a spus despre sticlă, este clar că nu se poate da o formulă definită pentru aceasta, deoarece este un aliaj necristalizant sau amorf de compuși de silice; dar un astfel de aliaj poate fi format numai la raporturi limită cunoscute între oxizii de intrare. Cu un continut ridicat de silice, sticla se inceteaza foarte usor la incalzire; cu un conținut semnificativ de alcalii, este ușor expus la umiditate și devine tulbure în timp, rămânând în aer; cu un conținut ridicat de var, devine refractar și în el se formează compuși cristalini opaci. . ." (Fundamentals of Chemistry, Part II, Ch. 17. Ed. 1, 1869-1871, p. 772; Sobranie soch., v. 13, Izd. AN SSSR, M.-L., 1949, p. 745).
26 (pag. 326). Aici „cetate” în sensul de „stabilitate”.
27 (pag. 338). Coeficienții din această formulă diferă oarecum de coeficienții din Studiul soluțiilor apoase după greutatea specifică (vezi p. 499).
28 (pag. 353). Originalului care a supraviețuit îi lipsesc paginile 157 și 158, dar nu există lacune în text. Se pare că a fost o greșeală la numerotarea paginilor din original.

29 (pag. 356). În original, aparent, o trecere. Trebuie sa: ". . . coeficienții o, b și c se modifică..." (Vezi ecuația analogă ó'=ó'0 +

-|-αί + όί2 în lucrarea „Despre combinația alcoolului cu apă”, p. 160 din această ediție).

30 (pag. 360). R. Kohlrausch (1809-1858) - cunoscut pentru măsurarea echivalentului mecanic al unităților electrice; FV Kolraush (1840-1910) - cercetător al conductivității electrice a soluțiilor de electroliți.

31 (pag. 363). „Compoziție”, voi. "conexiune".

32 (pag. 365). Cifrele de la paginile 359, 362, 363 și, respectiv, 365 corespund cu cele de la paginile 563, 614, 636 și 669 din Studiul Soluțiilor Apoase prin greutatea specifică. În figura plasată la pagina 363, minimul curbei corespunde formării de H2SO4H2O dihidrat iar în figura plasată la pagina 365,. punctul special este formarea trihidratului de H2SO42H2O.

33 (pag. 369). Aici, aparent, fraza de legătură lipsește din notele cursului.

Studiul soluțiilor apoase după greutatea specifică

Publicat conform ultimei ediții de viață (Sankt Petersburg, 1887). Publicat în „Opere alese” de D. I. Mendeleev (vol. III, Gostekh-izdat, L., 1934).

Intrarea lui D. I. Mendeleev în „Lista lucrărilor mele”: „Acesta este unul dintre studiile care m-a costat cel mai mult lucru, dar este destul de plictisitor. Din aceasta s-a născut o modă, ca să spunem așa, a soluțiilor. Gândurile mele de la o vârstă fragedă au fost în același loc în care sunt aici și unde sunt acum - nu există nicio linie între aceste fenomene și cele pur chimice. Mă bucur că am putut să le spun destul de clar aici. Și mă bucur că i-am dedicat-o mamei mele, căreia îi datorez totul” (Arhiva lui D. I. Mendeleev, p. 76).

34 (pag. 409). Adică, este egal cu volumul a 1000 g de apă la 15 °.

35 (pag. 453). Determinantul de dilatare este același cu coeficientul de dilatare volumetrică.

36 (pag. 454). Aici v este volumul specific.

► 37 (pag. 480).

! —-s_s

Y \u003d -7 ^ 10000 \u003d S ° 20 10000 \u003d -12,916 4-1,64g - 0,00946g2;

t SqI1

20

s0—S/= 10θ°00 (—0,6458r + 0,082r2 — 0,000473r3);

ST = 10000 (° 6458 - ° 164í + 0,001419r2).

38 (pag. 495). Adică, la calcularea valorilor medii, fiecare valoare individuală este luată cu un factor de unu (vezi, de exemplu, și pp. 162, 831, 915).

ds

39 (pag. 501). În tabel, valorile lui ¡^ nu sunt calculate conform ecuației

= 0,02273 - 0,001044η + 0,0000339p2,

iar conform ecuaţiei

ds 43,99

dn —(43,99 +0,98η)2' i.e. mai precis.

40 (pag. 514). Aici și mai jos, D. I. Mendeleev omite cuvântul „părți”.

41 (pag. 521). „Font special” - bold.

L Diferența

42 (pag. 562). „-1ÕÕÕÕ->y 't' e' Diferența în zece miimi.

43 (pag. 562). Vezi nota. 38.
44 (pag. 564). Adică conductivitatea electrică.
1
45 (pag. 610). În expresia a = -^-lgC lgC = 2.3.
46 (pag. 623). C = 0 cu condiția ca a să fie o constantă.
47 (pag. 624). Din ecuațiile a = 2500(s + 100s?) și a = 0,65 (p. 623}
P
rezultă că c = 0,00026 - lOOd, astfel încât din ^- = a + òn + en2 + drfi obținem
η -0,65
---------- _ 0,00026η = b - d (100η - n2).
În original, b + d (100η + η2) se află în partea dreaptă a ultimei ecuații. -0,65 GBP
Introducând y =----------- 0,00026p și X = 100η - η2,
găsim pe baza datelor anterioare (p. 618):
η 8102030405070 90100
1000?/ 77.477.276.272.271.069.368.369.771.0'
X 7369001600210024002500 21009000
Numerele din acest tabel arată că valorile lui 1000?/ trec printr-un minim (aproximativ η = 70), iar valorile lui x trec printr-un maxim (aproximativ η = 50).
Ecuația liniară y = b - dx (inițial: y = b + dx) nu poate reflecta dependența lui y de x, deoarece aceasta necesită ca una dintre variabile (y sau x) să fie independentă, în timp ce ambele, prin definiție, depinde de p. Prin urmare, atunci când înlocuiți valorile date în tabel în ecuația liniară

y și χ, valorile b și d nu trebuie să fie constante. Cu toate acestea, acest lucru nu poate fi
de asemenea, concluzionăm că în ecuația q = a + bn + en2 ψ dn3 mărimile b și d nu pot fi constante.
48 (pag. 643). Aici și mai jos, indicele c este folosit pentru a desemna caloriile; deci, 174e înseamnă 174 cal.
49 (pag. 658). În original a fost v - r>o = 302n1l1, aparent din cauza unei erori în calcule.
50 (pag. 728). Numerele din această coloană a tabelului sunt valorile absolute ale factorilor de compresibilitate: — (dí")í *
R'
51 (pag. 801). Când înlocuiți valoarea p = θ în ecuația parabolă (I)
s = 9991,6 - 42,53r + 0,210r2
s = 9991,6 - 87,57// + 0,89//2.
„ r γA 42,534253
Raportul coeficienților -g- \u003d θ 2Yu\u003e și nu 2100 *
ds
52 (pag. 811). În original era -= 4.170.00344¿, la 10° 4.14.
53 (pag. 819). Valorile lui v din tabel se obțin prin împărțirea greutății soluției
56+360
pe greutatea sa specifică, de exemplu, pentru KNO + 20H2O v \u003d ^ 75 - 369. Ei
sunt volumele soluțiilor corespunzătoare.
54 (pag. 869). Vezi nota anterioară.
55 (pag. 899). În ediția din 1887, formula are forma

s¿ = $0 (10000 - Et - Dt2).
Aceasta este o greșeală evidentă, deoarece valorile $0 - $15 și s15 - s30, afișate în tabelul superior de la pagina 899, sunt obținute folosind formula = - Dt -   Et2
(vezi și ecuații similare la paginile 714 și 822). Calculele pe valorile date ale lui D și E dau valori ușor diferite de cele prezentate în tabel, de exemplu, la p \u003d 11,5 s $ - 15 $ \u003d 43,5 (47 este indicat în tabel), etc. Valorile interpolate în tabelele următoare ■ corespund ecuaţiilor parabolice derivate.
56 (pag. 918). Descompunerea sării de către apă, aparent, ar trebui considerată hidroliză.
57 (pag. 926). „Volume specifice” - teza de master a lui D. I. Mendeleev (1856). Unele prevederi ale acestei disertații sunt date în Fundamentals of Chemistry, vezi ed. 8, addendum 418 la cap. 15, p. 622. ". . . examinare direct ud. greutățile dă în esență aceleași rezultate ca și luarea în considerare a unor volume specifice, doar vizibilitatea în acestea din urmă este mai mare. . .

1) Compușii similari, iar între noi izomorfi, au adesea volume de particule similare. 2) Alți compuși cu proprietăți similare reprezintă volume de particule care cresc cu greutatea particulelor. 3) Când, în timpul conexiunii, are loc compresia în stare de vapori, atunci în stare solidă sau lichidă se observă compresia, într-un număr mare de cazuri, adică suma volumelor corpurilor active este mai mare decât volumul. a corpurilor care apar sau apar. 4) În descompunere, se întâmplă opusul a ceea ce se întâmplă în conjuncții. 5) În timpul înlocuirii (când volumele în stare de vapori nu se modifică), de obicei apare o modificare nesemnificativă a volumelor, adică ө. suma volumelor corpurilor care acționează este aproape egală cu suma volumelor corpurilor care apar. 6) Prin urmare, este imposibil să se judece volumul componentelor după volumul compusului, dar este posibil prin produsul de substituție. 7) Înlocuirea hidrogenului H2 cu Na2 de sodiu și bariu Ba, la fel ca și înlocuirea SO4 cu Gl2, aproape că nu modifică volumul, iar prin înlocuirea Na-K volumul crește, prin înlocuirea H2 - Li2 , Cu, Mg, volumul scade. 8) Nu este utilă compararea volumelor în stare lichidă la așa-numitele temperaturi corespunzătoare, adică acelea la care presiunea vaporilor este aceeași. Compararea volumelor la temperaturi obișnuite este suficientă pentru a găsi validitatea în raport cu volumele ”(Fundamentals of Chemistry, vol. 2. Ed. 13, Gos. NTI chemical lit., M.-L., 1947, cap. 15, adaosul 418). , p. 396, 397).
Despre apropierea volumelor specifice ale compușilor de zinc corespunzători * l de hidrogen, D. I. Mendeleev a scris:
„Ud. greutatea soluțiilor   care conțin p procente ZnSO4:
P= 10   20304050
15°
1.1841.2931.4111.554
— I.iUo
ds
dt — ~3   —5—7—8—9
„Ultimul rând oferă schimbarea bătăilor. greutate pe 1° în zece miimi pentru temperaturi apropiate de 15°. Definițiile mai precise ale prof. Chetstsov, comunicate personal de acesta, l-au condus la concluzia că soluțiile de ZnCl2 urmează aceleași legi generale ca și soluțiile de H2SO4, care sunt discutate în Cap. 20: 1) de la H2O la ZnCl2 120H2O s =

50 + 92,85p + + 0,1748p2, 2) de aici la ZnGl240H2O $ = $0 + 93,96p - 0 0126p2,' 3) de aici la ZnGl240H2O $ = $0 + 93,96p - 0 0126p2,' 3) de aici la ZnGl240H2O 2s. 45 (r - 15,89) + 0,4567 (p –15,89)2, 4) de aici la ZnGl210H2O 5 = 12212,1 + 104,82 (p – 23,21) + 0,7992 (p –23;21)2 > 6% la p = 5) de aici 6% la p = 5) 14606,3 + 140,96 (p - 43,05) + 1,4905 (p - 43,05)2, unde 5 este bătăi. greutatea la 15° a unei soluții care conține p procentaj în greutate ZnCl2, dacă pentru apă la 4° = 10000, și unde 50 = 9991,6 (greutatea specifică a apei [la] 15°) ”(Fundamentals of Chemistry, vol. 2. Ed. 13, Literatura chimică de stat NTI, M.-L., 1947, cap. 16, addendum 420, p. 402).

58 (pag. 936). T. j. La ce temperatură se consideră că greutatea specifică a apei este unitate?

59 (pag. 941). Vezi nota. 53.

60 (pag. 996). Vezi § 143 și următoarele.

61 (pag. 1048). Aici, dependența presiunii vaporilor de compoziția soluției este stabilită într-o gamă largă de concentrații pentru a stabili o relație între presiunea vaporilor și chimia din soluție. Rețineți că legea lui Raoult pentru soluțiile diluate este cunoscută din 1886.

62 (pag. 1073). Sistemul de notație din „Studiul soluțiilor apoase după greutatea specifică” nu este uniform. Următoarele denumiri sunt cele mai frecvente: s (sau $θ) este densitatea apei la temperatura t; este densitatea substanței dizolvate; d este densitatea soluției la temperatura t față de apa la aceeași temperatură; S (sau s) este greutatea specifică a soluției la temperatura t față de apa la 4°, corectată pentru cântărire în aer (conform Tabelelor I și II, § 12, p. 448); *Y0 este greutatea specifică a soluției la 0°; p este conținutul de solut în procente în greutate; d este conținutul de solut în procente molare; q este numărul de părți în greutate ale solutului (de asemenea, solventul); n (sau n') este numărul de moli de substanță dizolvată; m este numărul de moli de apă; V (sau v) - volum. De obicei, se realizează desemnarea completă a greutății specifice:

20° 15°

S 4õ“= · · ·> sau densitate: d = · · ·> totuși, mai ales cu § 117, folosiți-19,5°

există și notații scurte: . . (vezi §120), și nu a fost respectat distincția acceptată de a desemna densitatea ca d și greutatea specifică ca 5.

Valorile gravitației specifice și corecțiile interpolate sunt adesea date de până la 10.000 de ori. Coeficienții ecuațiilor parabolice sunt, de regulă, măriți cu un factor de 10.000. Uneori, ele stau una lângă alta sau se alternează mărite de 10.000 de ori și valori adevărate. Indicele compușilor chimici tipărit la sfârșitul Studiului soluțiilor apoase după greutatea specifică nu este inclus în această publicație.

Articole și fragmente din eseuri

Greutatea specifică a soluțiilor de acid sulfuric

Publicat sub titlul „Das spezifische Gewicht der Schwefelsãurelõsungen” în Zeitschrift für physikalische Chemie (1, 274, 1887). Articolul a fost scris de D. I. Mendeleev în rusă și tradus în germană de Reich și Ostwald. Originalul rus nu a supraviețuit. Publicat în această ediție, tradus din germană de V. Ya. Kurbatov (cu unele modificări editoriale).'

Publicat pentru prima dată în limba rusă în „Opere” lui D. I. Mendeleev (vol. IV, Khimteoret, L., 1937, p. 405).

Intrarea lui D. I. Mendeleev în „Lista lucrărilor mele”: „Acesta este singurul lucru pe care l-am scris mai detaliat în limbi străine despre] soluții” (Arhiva lui D. I. Mendeleev, p. 77).

Compuși ai alcoolului etilic cu apă

Publicat sub titlul „The Compounds of ethyl Alcohol with Water” în Journal of the Chemical Society (57, 778, 1887). Originalul rus nu a supraviețuit. Publicat în traducere din engleză de V. Ya. Kurbatov (cu unele modificări editoriale).
Publicat pentru prima dată în limba rusă în „Opere” lui D. I. Mendeleev (vol. 4, Khimteoret, L., 1937, p. 414).
Intrarea lui D. I. Mendeleev în „Lista lucrărilor mele”: „Acest lucru a fost raportat la Manchester la congresul Asociației Britanice” (Arhiva lui D. I. Mendeleev, p. 77).

O notă despre disocierea substanțelor dizolvate

Publicat conform unui articol din Jurnalul Societății Ruse de Fizică și Chimie (vol. XXI, chimie, numărul 4, 198, 1889). Publicat în „Lucrările” lui D. I. Mendeleev (vol. 4, Khimteoret, Leningrad, 1937, p. 488).
Intrarea lui D. I. Mendeleev în „Lista lucrărilor mele”: „Acesta pare a fi singurul articol în care am atins despre ionizarea în timpul disocierii electrolitice. Acum D.P. Konovalov a abordat același subiect” (Arhiva lui D.I. Mendeleev, p. 78).

63 (pag. 1097). Când se dizolvă 1 g de sare anhidră în 100 g de apă, semi-1
ceai d = iK— . Dacă se formează un hidrat dintr-o sare într-o soluție, atunci nelegat-t 18n \ 7n 1 yuo
nu rămâne apă țWO - m + 18n) g și dn = ι,K me + 18d 18n '
t 18p
■-*”+”” ■ 100
ia d m / 0.18η \
Prin urmare dn = - · m : ^1 - mj . Prin urmare, calculul / 0,18η \
multiplicatorul ^1 - m J a fost făcut în original, presupunând că nu s-a adăugat 1 g de hidrat, ci 1 g de sare anhidră la 100 g de apă, iar calculul dn - Ip
în ipoteza că -r- = 1.
Vă prezentăm valorile
MgSO4. 7H2O
0,9950
multiplicator ^1 -
BaC12,7H20
0,9985
C2H5OH. 3H2O
0,9946
0,18i \
m + 18n / pentru hidrații non-K0T0Pyh:
CuS04,5H2O
0,9964
ZS2NbON . H2O
0,9989
C2HbOH. 12H2O
0,9917

datele lui Raoult (Zs. ph. Gh., 2, 489, 1888)
Scăderea temperaturii de îngheț
0,469
1.629
1.200
1.080
64 (pag. 1099). D. I. Mendeleev a sugerat că în soluțiile de electroliți pot apărea reacții a) hidroliză: MX C-H2O -> MON HX sau MX (η + 1) H2O -> M0HtH20 + HX (n - t) H2O sau b) descompunerea hidraților în molecule individuale : MXpH2OMX ψ pH2O, dar reacția de disociere în ioni este imposibilă. Gândindu-se să-și dezvolte ideile ("a merge mai departe decât van't Hoff"), a considerat necesar să afle cum se schimbă valorile lui la diferite concentrații.
El a atribuit din tabelul anterior tabelului de la pagina 27 din cartea lui Van't Hoff, citată la începutul „Notelor”, următoarele valori ale lui i:
pentru BaCI2 MgCl2NaClKClNH4G1KBrKJK N 03Na2HPO4
2.62 2.641.91.81.91.91.91.662
Toate aceste valori (și restul) i sunt mai mari decât unu. Numai pentru MgSO4 i = 1,04.
D. I. Mendeleev, aparent, nu cunoștea încă notele publicate până la momentul scrierii pentru soluțiile de MgSO4:
sMgS04 100gH2O
2.534 9.786
Rețineți că atunci când se dizolvă același tip de cantitate de anhidru. sare hidratată sau hidratată, se vor obţine diferite picături de punct de îngheţ la foarte aproape i. Deoarece valoarea lui i depinde de mulți factori, modificările sale (precum și schimbările presiunii vaporilor) nu permit să se judece formarea hidraților în soluție.
Mai târziu, D. I. Mendeleev a dat o serie de argumente, pe baza cărora a considerat ipoteza disocierii electrolitice „nu corespunde realității”. În Fundamentals of Chemistry, el a scris:
„S-au găsit concluzii similare pentru reducerea elasticității [aburului] soluțiilor (vezi mai jos) și pentru creșterea punctului de fierbere și a altor proprietăți ale substanțelor dizolvate (cap. 7) și pentru presiunea osmotică (adăugarea 50), și peste tot se observă variabilitatea valorii i c tranziției de la soluțiile care nu conduc curentul la cele care îl conduc, era firesc să se caute aici o legătură cauzală, pe care Arrhenius (1888), Ostwald și alții cred că o găsesc în ipoteza că o parte a substanța electroliților în timpul însuși actului de dizolvare este deja descompusă în ioni (de exemplu, NaCl pe Na și Gl) sau pe atomii acelor substanțe individuale care apar în timpul electrolizei, ceea ce cred ei că explică „creșterea i pt. corpuri care conduc curentul.Această ipoteză, cunoscută sub numele de ipoteza „disocierii electrolitice”, nu o luăm în considerare aici doar din motivul că corespunde pe deplin părții speciale - chimia fizică și nu oferă aproape nimic pentru înțelegerea relațiilor chimice ale soluțiilor (mai ales trecerea lor la anumite

compuși, reacțiile lor și însăși formarea lor), dar și pentru că: 1) că toate datele anterioare (pentru depresie constantă, presiune osmotică etc.) se referă doar la soluții slabe, și nu sunt aplicabile la cele puternice; in solutiile puternice, interesul chimic nu este mai putin mare decat in cele slabe, iar trecerea de la prima la a doua este consistenta si inevitabila; 2) deoarece în orice corp omogen (chiar dacă este nedizolvat și nu este un electrolit), se poate presupune (Clausius) că unii dintre atomi trec de la o particulă la alta (Capitolul 10) ca și cum ar fi disociați, dar nu există niciun motiv să ia în considerare un astfel de fenomen caracteristic doar soluțiilor de electroliți; 3) deoarece între dizolvarea electroliților și a neconductorilor nu se observă o singură diferență esențială, dar conform ipotezei Arrhenius, ar trebui să ne așteptăm; 4) deoarece în timpul actului de dizolvare este cel mai probabil să permită formarea unor compuși noi, cei mai complecși, dar fragili și ușor de descompunere, disociați, și nu dezintegrarea, chiar și a unei părți, a substanței luate; 5) deoarece odată cu acceptarea ipotezei Arrhenius, devine necesar să se accepte ionii liberi în soluție, precum atomii de Gl sau Na, care se produc fără cheltuiala aparentă de energie necesară pentru separarea lor, și dacă în același timp este posibil pentru a înțelege motivul că atunci i - 2t atunci nu este deloc clar de ce soluțiile de $MgSO_4$ dau r = 1, deși soluția conduce curent; 6) deoarece în soluțiile slabe, proporționalitatea aproximativă a depresiei cu concentrația poate fi recunoscută cu același drept la asumarea formării hidraților ca și la asumarea dizolvării substanțelor anhidre și, recunoscând formarea hidraților în timpul dizolvării, este mai ușor. să presupunem că unii dintre acești hidrați se descompun decât acceptă descompunerea în ioni; 7) deoarece cei mai buni conductori de curent sunt soluții asemănătoare acidului sulfuric, în care este necesar să se recunoască formarea sistemelor asociate sau a hidraților; 8) deoarece în combinația unui corp dizolvat cu un solvent, cel mai probabil se poate căuta cauza conductivității electrice, așa cum se poate observa din faptul că (D. P. Konovalov) nici anilina și nici acidul acetic nu conduc în mod individual curentul, o soluție de anilina din apă conduce puțin (aici și afinitățile sunt foarte mici), iar o soluție de anilină în acid acetic constituie un electrolit bun, în care forțele chimice trebuie să acționeze cu siguranță, atragând anilina, ca și amoniacul, să se combine cu acetic și tot felul de alți acizi, și 9) deoarece, în sfârșit, ipoteza disocierii electrolitice în forma în care Arrhenius și Ostwald au dat-o până acum, eu, împreună cu mulți dintre chimiștii moderni, nu pot accepta totalitatea informațiilor chimice despre soluții și disocieri în generală ca corespunzătoare. Ipoteza „disocierii electrolitice” (electroliți dizolvați, adică descompunerea lor la dizolvare în ioni imaginari; conform ipotezei, acești ioni se formează chiar și fără curent), fiind, cu sin la jumătate, aplicabilă pentru explicarea creșterii i, dar neadăugând nimic la înțelegerea soluțiilor în general, suferă în plus din cauza dorinței de a pătrunde în domeniul fenomenelor chimice obișnuite.

ionii, afirmând că reacția are loc de obicei numai între ionii liberi, de exemplu, când o soluție $AgNQ_3$ acționează asupra NaCl, ionii Ag liberi, întâlnindu-se cu ionii C1, dau AgCl. Adepții ipotezei au aplicat acest punct de vedere la multe fenomene (de exemplu, colorare, distribuție etc.) și cazuri de reacție.

„Din partea mea, consider că această latură a problemei este mai puțin satisfăcătoare și aplicabilă realității, pentru a demonstra că voi da două (din multe) exemple: 1) Living (1900) a arătat că spectrul de absorbție (vezi, cap. 13).) soluțiile unei anumite săru de didimiu rămân neschimbate, în ciuda unei modificări a cantității de apă (tăria soluției), dacă fasciculul trecător de lumină întâlnește aceeași cantitate de sare de didimiu (de exemplu, dacă * Un g de sare și un coloana de soluție n cm lungime se ia într-un litru, iar în alt caz - xA g de sare într-un litru, dar o coloană de soluție se ia în lungime în - cm). Conform explicaţiei de după-X
Conform ipotezelor, în primul rând, cu cât soluția este mai diluată, cu atât mai liberă: există mai mulți ioni, iar colorarea soluțiilor și formarea spectrului de absorbție sunt determinate de acești ioni liberi. 2) L. Kalnberg (1902) a arătat că la amestecarea soluțiilor care nu conduc curentul (și prin urmare, conform ipotezei, nu conțin ioni liberi): sare oleică uscată de cupru CuX_2 (unde X = $G_{18}H_{33}Q_2$) în benzen uscat cu benzen cu o soluție de acid clorhidric complet uscat 2HG1 se obține imediat un precipitat de clorură de cupru $GuGl_2$. deoarece este insolubil în benzen și, conform ipotezei disocierii electrolitice, nu se poate aștepta în niciun caz, deoarece soluțiile curente luate nu conduc, nu conțin ioni liberi și, prin urmare, nu se poate aștepta un răspuns instantaneu. Considerând în general ipoteza luată în considerare ca fiind neadevărată, mă abțin să o prezint în detaliu în această lucrare, care este destinată începătorilor în studiul chimiei. Deși în acest fel consider că este de prisos în eseul meu să mă opresc asupra dezvoltării acestei doctrine a soluțiilor, totuși cred că pentru cei care doresc să studieze chimia mai în detaliu, este foarte instructiv să pătrundă în totalitatea informațiilor legate de aceasta, care poate fi găsită în „Zeitschrift für physikalische Ghemie” pentru anii începând cu 1888.
„Mai mult, consider că nu este de prisos să subliniez că, aparent, natura soluțiilor este foarte complexă și există motive să admitem în ele o parte din substanțe în stare de combinare și o parte în stare de degradare, adică în starea de disociere, nimic în comun cu electricitatea încă neclar. Având în vedere că existența disocierii și asocierii trebuie recunoscută pentru a înțelege soluțiile, cred că ideea modernă de disociere electrolitică, pe de o parte, împiedică teoria soluțiilor, deși, pe de altă parte, este utilă deoarece , ceea ce dă naștere acumulării de material experimental care ar trebui acoperit de viitoarea teorie a soluțiilor ”(Fundamentals of Chemistry. Ed. 8, 1906, Ch. 1) , Suplimentul 71, p. 436; Ed. 13, vol. 1, Gos. NTI Chem. lit., M.-L., 1947, p. 400).

LISTA LUCRĂRILOR LUI D. I. MENDELEEV PRIVIND SOLUȚII1
1862
J. Alcoholometria, ca definiție a demnității alcoolilor. Tehnologia către Wagner, voi. 3, §§ 45-65, p. 357-425, Sankt Petersburg, 1862; Sobr. soch., v. 15, Ed. Academia de Științe a URSS, M.-L., 1949, p. 230-286.
1865
2*. (Raționament) despre combinația de alcool cu apă. SPb., 1865; Soch., vol. 4, Himteoret, Leningrad, 1937, p. 1-52.
1868
3. Despre certitudinea compoziţiei soluţiilor saturate limitative. ZhRHO, I, 9, 1869, Prot. sesiune 5 dec 1868; Soch., vol. 4, Himteoret, L., 1937, 223.

4. Ueber die Verbindung des Alkohol mit Wasser. Ann. d. Fiz. u. Chemie, JŸs 9, 103-141; Nr. 10, 230-279, 1869.

187 1

5. Despre apa de cristalizare si hidratare. ZhRHO, 3, nr. 7, 249, 1871 {Prot. III Congres al Naturaliştilor de la Kiev, Otd. Chimie, 24 aug. 1871); Soch., vol. 4, Himteoret, L., 1937, p. 224.

1873

6. Obiecție la raportul lui A. Șcerbaciov privind soluțiile suprasaturate. HLCP, 5, nr. 9, 427, 1873 (Prot. şedinţa 1 noiembrie 1873). *IX,

1 Lista include monografii, articole, cursuri de curs și comunicări în cadrul Societății Ruse de Fizică și Chimie. În plus, o serie de gânduri despre soluții sunt conținute în Fundamentele chimiei, în principal în Cap. I, VI, VII,
IX, X, XII, XIV, XX și pe lângă acestea. Lista nu include rezumate ale lucrărilor lui D. I. Mendeleev publicate în presa străină. Un asterisc * marchează lucrările plasate în această ediție.

1874

7. Pe formula Grosgans pentru compresia solutiilor. ZhRHFO, 6 ani, afară. 2, 59,. 1874 (Întâlnirea prot. 10 ian. 1874); Sobr. soch., v. 25, Ed. Academia de Științe a URSS, M.-L., 1952, p. 309.

1875

8. Despre criohidratul de sare comună (cu referire la articolul lui Guthrie). HRCF 7, nr. 4, 147, 1875 (Ședința de prot. 6 martie 1875); Sobr. soch., v. 15, Ed. Academia de Științe a URSS, M.-L., 1949, p. 325-326.

9*. Soluții. Un curs de chimie teoretică susținut în D873/74 de profesorul Mendeleev. Litografie Ikonnikova, Sankt Petersburg, 1875; Soch., vol. 4, Khim-teort, L., 1937, p. 225-271.

1880-1881

10*. Prelegeri de Chimie Generală. Litografie S. N. Stepanova; Soch., Vol. 15, Ed. Academia de Științe a URSS, L.-M., 1949, p. 355.

1884

11. O notă despre soluții. ZhRFHO, 16, nr. 1, 93, 1884 (Ședința prot., 5 ianuarie 1884); Soch., vol. 4, Himteoret, L., 1937, p. 272.

12. Despre raportul dintre densitatea soluțiilor și greutățile parțiale ale sărurilor dizolvate. ZhRFHO, 16, nr. 2, 184-187 (Întâlnirea prot. 2 feb. 1884); Vol. 4, Khimteoret, L., 1937, p. 273-275.

13. Recenzia tezei de D.P.Konovalov. Stat. ist. arc. Leningrad» otd., f. 14, Sf. 1052, d. 14846, l. 19; Soch., Vol. 15, Ed. Academia de Științe a URSS, M.-L., 1949, p. 332.

14. Despre densitatea hidratului normal H_2SO_4 al acidului sulfuric. ZhRFHO, 76, nr. 5, 455-456, 1884 (Prot. şedinţa 3 mai 1884); Soch., vol. 4, Himteoret, Leningrad, 1937, p. 276-278.

1884

15. Dependenţa greutăţii specifice a soluţiilor de compoziţie şi temperatură.Vesti, promyshlennost', 1884, Sept., App., pp. 1-16; Oct., Ap., pp. 13-32; 1885, februarie, Ap., p. 33-48; martie, adj., p. 49-65; mai, adj., p. 65-80; Sept., Ap., pp. 81-112.

16. Acela [la fel. Dep. broșură, M., 1884; Soch., vol. 4, Himteoret, Leningrad, 1937, p. 279-383.

17. Despre analogia compresiei în timpul dizolvării și amestecării vaporilor. JRFHO,
16, nr. 7, 643-644, 1884 (Întâlnirea de prot. 4 oct. 1884); Soch., vol. 4, Himteoret, L., 1937, p. 384.
18. Ueber das spezifische Gewicht des Schwefelsãure Monohydrats. Ber.,
17, 2536-2541, 1884.

1885
19. Concluzii din studiul greutății specifice a soluțiilor de acid sulfuric. ZhRFHO, 18 ani, nr. 1, parte chem., p. 4-7 (Prot. sedinta. 5 dec. 1885); Soch., vol. 4, Himteoret, Leningrad, 1937, p. 385-388.
1886
20. Pe datele termice ale lui Thomsen. ZhRFHO, 18 ani, nr. 1, parte chem., 64-65, 1886 (Prot. sedinta. 9 ian. 1886); Soch., vol. 4, Himteoret, Leningrad, 1937, p. 389-390.
21. Ueber die nach Veranderungen des spezifischen Gewichtes beurtheilte chemische Association der Schwefelsăure mit Wasser. Ber., 19, 379-389, 1886; Soch., vol. 4, Himteoret, Leningrad, 1937, p. 391-399.
22. Ueber die Warmetõnung ais Kennzeichen der Association der Schwefelsânre und des Wassers. Ber., 19, 400-405, 1886; Sobr. soch., v. 25, Ed. Academia de Științe a URSS, M.-L., 1952, p. 310-315.
23*. Prelegeri de Chimie Teoretică susținute la Cursurile Superioare pentru Femei. Litografie ed., 1886, 1887. Prelegeri VII-XII; Sobr. soch., v. 15, Ed. Academia de Științe a URSS, Moscova-Leningrad, 1949, p. 496-557.
1887
24. Despre rectitudinea derivaților cu greutate specifică în compoziție pentru soluții de acid sulfuric. ZhRFHO, 19, nr. 4, part chem., 242-243, 1887 (Prot. sedinta. 26 martie 1887); Soch., vol. 4, Himteoret, L., 1937, p. 403.
25. Despre soluții de alcool. ZhRFHO, 19, nr. 5, 335-336, 1887 (Prot. şedinţa 7 mai 1887); Soch., vol. 4, Himteoret, L., 1937, p. 404.
26*. Studiul soluțiilor apoase după greutatea specifică. Sankt Petersburg, 1887; Lucrări alese, vol. 3, Goshimtekhizdat. L., 1934.
27*. Das spezifische Gewicht der Schwefelsăure Lõsungen. Zs. fiz. Ch., 1, 273-284, 1887; Soch., vol. 4, Himteoret, Leningrad, 1937, p. 405-413.
28*. Compușii alcoolului etilic cu apă. J. Ch. Soc. 51, 778-782, 1887; Soch., vol. 4, Himteoret, Leningrad, 1937, p. 414-417.
1889
29*. O notă despre disocierea substanțelor dizolvate. ZhRFHO, 21, nr. 1, parte chem., p. 196-202, 1889; Soch., vol. 4, Himteoret, Leningrad, 1937, p. 488-491.

CONŢINUT
Pagină

Biblioteca „Runpverse1
CONȚINUT 1163

Dmitri Ivanovici Mendeleev SOLUȚII
*
Aprobat pentru publicare de către Consiliul de redacție al seriei
Clasici ale științei a Academiei de Științe a URSS
*
Editor editura N. K. Zaichik Editor tehnic R. S. Pevzner Corectori G.
A. Aukhimovich, E. V. Vivchar, R. G. Gershinskaya
*
Trimis la setul 16/X 1958 Semnat pentru publicare 18/11 1959 RISO AS
URSS
. Nr. 1-103 B. Dimensiunea hârtiei 70X921/ΐβ. Bum. l. 363/8. Pech. l.
723/4=85,11 arb. cuptor l. -j- 4 pe Uch.-ed. l. 69,7 4
incl. (0,21). Ed. Nr 488. Tip. zak. nr. 844.
Tiraj 4000
Preț 40 de ruble.
Filiala Leningrad a Editurii Academiei de Științe a URSS
Leningrad, V-164, Mendeleevskaya lin., 1
primul tip. Editurile Academiei de Științe a URSS
Leningrad, V-34, linia 9, 12

CORECTII SI ERORI

Page	StringPrintedTrebuie să fie
166	14 uh "*i.0
210	cap de masă, 8 coloane XLIXLII
635	8 jos 7.317.36
744	5 "- 17.41- 16.41
746	14"9390.09390.9
812	8 jos, 16,7°16,3°
812	5 stb. 8 jos, 16,7°
824	6 stb. 6 top- 0,0032/2' + 0,0032/2
848	10 jos95.8499.84
853	Si de sus1430814408

975 13"ÑH2FNH*F
994 5 jos 1.14471.1441
1006 8"1.116211.1162
1027 3 top 100 g 1000 g
1030 8 jos 1307213052
D. I. Mendeleev
Biblioteca „Runivers”